TENTANDA VIA

THE LIBRARY OF
YORK
UNIVERSITY

Fine Binding

THE CARSWELL COMPANY LIMITED

HN4

6400 0345 8882 01

3 9007 0293 3946 2

International Congress of Pure a
Applied Chemistry.

170
2724/26
7

ORIGINAL COMMUNICATIONS

EIGHTH INTERNATIONAL

CONGRESS
OF APPLIED CHEMISTRY

Washington and New York
September 4 to 13, 1912

SECTION Vb: INDIA RUBBER AND OTHER PLASTICS

VOL. IX

5
I6
1912
v.9
Steacie

The matter contained in this volume is printed in exact accordance with the manuscript submitted, as provided for in the rules governing papers and publications.

La matière de ce volume a été imprimée strictement d'accord avec le manuscrit fourni et les règles gouvernant tous les documents et publications.

Die in diesem Heft enthaltenen Beiträge sind genau in Übereinstimmung mit den uns unterbreiteten Manuskripten gedruckt, in Gemässheit der für Beiträge und Verlagsartikel geltenden Bestimmungen.

La materia di questo volume e stampata in accordo al manoscritto presentato ed in base alle regole que governano i documenti e le publicazioni.

THE RUMFORD PRESS
CONCORD·N·H·U·S·A·

ORIGINAL COMMUNICATIONS
TO THE
EIGHTH INTERNATIONAL CONGRESS
OF
APPLIED CHEMISTRY

APPROVED

BY THE

COMMITTEE ON PAPERS AND PUBLICATIONS

IRVING W. FAY, CHAIRMAN

T. LYNTON BRIGGS	JOHN C. OLSEN
F. W. FRERICHS	JOSEPH W. RICHARDS
A. C. LANGMUIR	E. F. ROEBER

A. F. SEEKER

SECTION Vb. INDIA RUBBER AND OTHER PLASTICS.

Executive Committee.

President: L. H. Baekeland, Sc.D.
Vice-President: C. C. Goodrich
Secretary: Jasper E. Crane, M.S.
Harold van der Linde, Ph.D.
D. Spence, Ph.D.

Sectional Committee.

J. W. Aylsworth
W. C. Geer, Ph.D.
Byron B. Goldsmith
Clarence M. Joyce, S.B.
George Oenslager, A.M.
Robert C. Schuepphaus, Ph.D.
Frank Vanderpoel, Ph.D.
Dorris Whipple, B.S.
Theodore Whittelsey, Ph.D.
Edward C. Worden, M.A.

and the Sectional Executive Committee.

VOLUME IX

SECTION Vb: INDIA RUBBER AND OTHER PLASTICS

CONTENTS

Page

Bary, P.
Application de l'Osmose à la Deresinification et à la Regeneration des Caoutchoucs 7

Beadle, Clayton and Stevens, Henry P.
An Investigation into the Nature and Properties of Hevea Latex . . . 17

Boggs, C. R.
A Direct Determination of Rubber. Applicable to Specifications on Vulcanized Rubber Goods 45

Clement, L. and Riviere, C.
Travail de L'Acetate de Cellulose 59

Fol, J. G.
On the Relationship Between the Amount of Resins and the Viscosity of Rubber Solutions 71

Markwald, E.
Ueber die Behandlung des Kautschuks auf Pflanzungen Unter Besonderer Berücksichtigung Eigener Erfahrungen 75

Riviere, C. (see Clement, L.)

Setlik, M. B. and Zofka, J.
Analyse et Essais des Etoffes Caoutchoutees 89

Stevens, Henry P. (see Beadle, Clayton)

Weber, Lothar E.
The Action of the Resins in the Vulcanizing of Rubber 95

Zofka, J. (see Setlik, M. B.)

Digitized by the Internet Archive
in 2014

https://archive.org/details/eighthinternatio09inte

APPLICATION DE L'OSMOSE À LA DERESINIFICATION ET À LA REGENERATION DES CAOUTCHOUCS

P. Bary
Paris, France

Le caoutchouc est une matière excessivement délicate, et presque tous les traitements chimiques ont sur elle une action néfaste; en particulier, les alcalis couramment employés dans la régénération agissant à chaud sur le caoutchouc naturel en le faisant tourner au gras.

Il nous a paru très intéressant de rechercher une méthode de dévulcanisation exclusivement physique et nous l'avons trouvée dans l'emploi de l'osmose.

Les recherches ont été faites aux Usines Debauge, de Paris, d'abord au Laboratoire, d'oû elles ont été appliquées à l'usine avec succès.

Ce sont ces recherches que nous nous proposons d'exposer.

I.—On sait que le caoutchouc, en présence d'un assez grand nombre de liquides, dont, en particulier, les hydrocarbures, possède la propriété de se gonfler, c'est à dire de dissoudre ou d'absorber ces liquides, jusqu'à augmenter 5 ou 6 fois de volume. Si l'affinité du caoutchouc pour le corps qu'il dissout est assez grande, ou si on broie la gelée ainsi obtenue en présence d'un excès de liquide, ou encore si on chauffe légèrement le tout, la gelée de caoutchouc se fragmente en grains de très petites dimensions, qui se dispersent dans la masse du dissolvant.

Le systèms ainsi obtenu qui consiste en un liquide tenant en suspension des micelles formés de caoutchouc gonflé de ce liquide constitue ce qu'on appalle une solution de caoutchouc; toutes les solutions de corps colloïdaux sont d'ailleurs de constitution semblable.

Cette propriété qu'ont les corps colloïdaux d'absorber ou de dissoudre les liquides, est la cause même des phénomènes osmotiques; toutes les membranes osmotiques sont, en effet, formées par des substances colloïdales: Ferro-cyanure de cuivre, Gélatine, collodion, caoutchouc, etc. . . .

On connait l'explication donnée par Nernst des phénomènes de l'osmose qu'il compare à ce qu'on observerait en prenant une étoffe fortement mouillée, et séparant en deux parties une chambre fermée de toutes parts. L'une des parties contient de l'ammoniaque mêlée à l'air, et l'autre de l'air pur; la solubilité de l'ammoniaque dans l'eau, et l'insolubilité presque complète de l'air, donne à l'étoffe mouillée une fonction comparable à celle d'une paroi semi-perméable, laissant s'établir l'égalité de pression de l'ammoniaque, mais maintenant la diffèrence de pression de l'air de l'un à l'autre côté de la membrane.

En envisageant le mécanisme de l'osmose sous cette forme simple, on ne peut être surpris que tous les corps se prêtent également bien à l'expérience s'ils sont solubles dans le liquide employé et solubles également dans la matière qui constitue la membrane; on pourra, en particulier, faire un osmogène avec une membrane de caoutchouc vulcanisé, et se proposer de l'employer à séparer, dans une solution en milieu d'hydrocarbures, le soufre et les résines qui sont solubles dans le caoutchouc des autres matières qui ne s'y dissolvent pas. C'est sur cette application des phénomènes osmotiques que repose la présente communication.

II.—Voici, résumées, quelques expériences préliminaires qui permettent de comprendre la façon d'opéreer:

En employant comme membrane une feuille de caoutchouc vulcanisé au chlorure de soufre, on constate qu'une solution de soufre dans le benzène ou le xylène peut être totalement débarassée de son soufre par osmose, si de l'autre côté de la membrane on place du benzène ou du xylène pur. Certaines résines, (telles que celles extraites du bornéo mort) dissoutes dans le benzène agissent de même ainsi que beaucoup d'autres corps. On peut ainsi observer que le caoutchouc est perméable pour les corps en solution dans un solvant qui gonfle le caoutchouc; les corps dissous qui traversent la membrane étant ceux qui sont également solubles dans le caoutchouc.

D'autre part, on sait que si l'on cherche à filtrer une solution colloïdale, les matières en suspension, qui ne peuvent traverser le filtre, le colmatent, et toute la filtration cesse presque complètement; ce filtre colmaté par la substance colloïdale constitue une membrane osmotique qui peut être employée avec succès pour la séparation de certains corps dissous avec la matière colloïdale.

Prenons un vase poreux, et plaçons à l'intérieur une solution d'acétylcellulose dans le tétrachlorure d'éthane et à l'extérieur du vase du tétrachlorure d'éthane seul; on n'observe rien; ajoutons à la solution un corps à la fois soluble dans l'acétylcellulose, et dans le dissolvant, tel que l'hexachlorure d'éthane, on constate alors que ce dernier corps traverse la cloison.

Plaçons encore dans un vase poreux une solution benzénique de caoutchouc contenant du soufre et des résines, par exemple, et plongeons le vase poreux dans le benzène seul, le soufre et les résines traversant la cloison poreuse, et se séparent du caoutchouc.

L'acétylcellulose et le caoutchouc a gissent ainsi comme le feraient tous les corps susceptibles de former des gelées, les micelles d'une solution colloïdale étant insolubles dans le milieu qui les portent et se rapprochant beaucoup plus d'impuretés tenues en suspension, que de particules dissoutes.

Il faut néanmoins que la matière poreuse employée soit de grain assez fin pour pouvoir retenir les micelles; cette condition se trouve très bien remplie dans un grand nombre de porcelaines ordinaires, non vernissées, et de porcelaines d'amiante; on peut employer également du papier à filtrer, des terres poreuses, etc. D'autre part, cette condition indispensable de retenir les micelles étant obtenue par différentes espèces de corps poreux, le meilleur d'entre eux sera celui qui aura la porosité la plus grande, car elle permettra plus rapidement les échanges de liquide d'un côté à l'autre de la paroi.

Il ne s'agit naturellement pas de filtration dans le cas en question, et il est inutile de créer une différence de pression hydrostatique dans le sens où l'on veut opérer le déplacement; il suffit seulement qu'il existe une différence de pression osmotique, sans différence de niveau.

III.—La figure I représente schématiquement l'appareil que l'on peut employer pour faire un épuisement osmotique des corps dissous dans une solution colloïdale. La solution est placée dans un cristallisoir A. dans lequel se trouve un tube poreux réuni d'un côté au moyen d'un bouchon hemétique, et d'un tube à une conserve à tubulure latérale C. et de l'autre, à un tube se déversant dans une autre conserve D.

Supposons que le cristallisoir soit rempli d'une solution de caoutchouc naturel dans la benzine, et mettons de la benzine pure en C, en réglant le robinet E. pour fournir un débit lent de liquide; onconstate que la benzine sortant en D est chargée des résines du caoutchouc, d'abord très fortement, puis de moins en moins jusqu'à ce que, si l'expérience est assez prolongée, elle ait entraîné la totalité des matières solubles étrangères au caoutchouc et contenues dans sa solution. On voit que, sous cette forme simple, l'appareil est immédiatement applicable à la dérésinification des gommes naturelles, et d'une façon générale, à la purification des solutions colloïdales, sous la seule condition que les matières étrangères dont on veut nettoyer la solution soient solubles dans le liquide qui tient en suspension les micelles.

La rapidité avec laquelle se fera l'opération étant naturellement proportionnelle à la perméabilité de la cloison poreuse, on ira d'autant plus vite que la surface de la paroi sera plus grande, et son épaisseur plus faible; un autre facteur important est la viscosité du solvant pur, et surtout de la solution colloïdale. La tendance naturelle qu'on aura à employer aussi peu de solvant que possible, dans la dissolution, sera tempérée par le retard qu'apportera la viscosité aux échanges qui doivent se faire dans la masse. Enfin, le débit de la paroi étant également proportionnele à la différence des pressions osmotiques entre ses faces, l'opération très rapide au début, tendra, pour les dernières traces à devenir nulle. Il sera donc nécessaire, dans chaque cas considéré, d'apprécier la solution la plus économique à employer.

IV.—On voit immédiatement l'application intéressante qui peut être faite de ce procédé à la dérésinification de certains caoutchoucs naturels, trop chargés en résine pour prendre sur le marché une valeur en rapport avec la quantité de caoutchouc qu'ils contiennent (Jelutong, Flakes, etc.), les huiles et les résines ainsi extraites que l'on sépare par évaporation du solvant ont d'ailleurs une valeur qui est loin d'être négligeable, par suite de leurs applications. Le principal intérêt de cette méthode de dérésinification est qu'elle permet d'échapper à l'emploi de l'acétone et de l'alcool qui est, en général, très onéreux pour l'industriel.

Les méthodes qui ont été mises dans la pratique sont en effet de deux sortes:

1° Epuisement des résines par acétone ou alcool.
2° Coagulation des dissolutions par acétone ou alcool.

Dans le premier cas, l'opération est très longue, puis qu'on opère sur une masse solide dont les résines doivent sortir par diffusion; elle a, en outre, l'inconvénient de nécessiter l'emploi des dissolvants à chaud.

Dans le second cas, on obtient rapidement le résultat; mais le peu de solubilité des résines dans l'alcool et l'acétone oblige à faire intervenir des quantités considérables de produits.

Au contraire, la méthode osmogénique offre l'intérêt qu'on peut n'employer que des produits très peu volatils et dans lesquels les résines sont excessivement solubles. Une fois la solution épurée, on sépare le solvant du caoutchouc par entraînement au moyen d'un courant de vapeur; on laisse ainsi une gomme qui, du fait de sa solution et de l'échauffement, se trouve légèrement dépolymérisée, mais le repos prolongé dans un endroit frais et obscur lui fait retrouver ses qualités naturelles.

V.—L'application la plus importante que l'on peut faire de l'osmose se rapporte au traitement des caoutchoucs vulcanisés en vue de leur régénération.

Nous avons établi, par des expériences faites sous des formes variées, que la vulcanisation du caoutchouc par le soufre se comportait à certains points de vue comme une réaction réversible.

On sait en effet que le caoutchouc vulcanisé contient toujours un excès de soufre libre. Si le soufre libre est nécessaire au maintien de l'équilible du sulfure de polyprène, il est évident qu'en enlevant tout ou partie de ce soufre par dissolution à froid, la combinaison se trouvera placée en équilibre instable et, en mettant à nouveau l'échantillon à la température de la vulcanisation, une partie du sulfure de polyprène devra se dissocier; c'est là, d'ailleurs, le résultat que nous avons observé dans nos différentes expériences. Dans l'une d'elles, nous avons pris un échantillon de caoutchouc vulcanisé contenant:

Soufre total...... 11.04%
Soufre libre...... 8.45%
soufre combiné (par différence) 2.59%

Les dosages du soufre ont été faits à l'état de SO^4Ba; un poids de O g.9455 de ce caoutchouc a été épuisé par l'acétone; durée de l'extraction: 7 heures. Tout le soufre libre a été enlevé (p = O g.07945). Le caoutchouc restant est maintenu à l'étuve à 145° environ pendant 8 heures, dans une atmosphère d'acide carbonique pour empêcher l'oxydation, et l'on procède à une nouvelle extraction du soufre par l'acétone (poids du soufre enlevé: O g.00164). Ce résidu de caoutchouc est remis à l'étuve pendant 8 heures, et l'on procède à une nouvelle extraction (poids du soufre enlevé O g.00152) et ainsi de suite.

On trouve alors:

	Extrait du soufre combiné %	Soufre restant %
Après le premier chauffage	6.56	....
Après le deuxième chauffage	6.07	6.52
Après le troisième chauffage	5.58	6.36

Si l'équilibre de la réaction est uniquement maintenu par la pression osmotique du soufre dans le milieu, on doit obtenir une dissociation beaucoup plus avancée en traitant le caoutchouc vulcanisé par ses dissolvants à chaud tel que le xylène. Voici, en effet, une expérience qui justifie cette conclusion:

100 gr. de caoutchouc contenant 7.08% de soufre total, et 3.40% de soufre combiné, ont été traités par 800 gr. de Xylol à 125° pendant 8 heures; après dissolution, une partie du soufre libre est extraite par osmose, le xylol est entraîné par un courant de vapeur d'eau et le caoutchouc restant contient alors 3.54% de soufre total, et 2.63% de soufre combiné; il y a donc eu 22.6% du soufre combiné qui ont été libérés.

On constate alors, par la comparaison des chiffres que nous donnons, combien la méthode par dissolution est plus efficace que celle des deux premières expériences, et ce résultat s'explique par l'augmentation considérable de volume et la faiblesse de la pression osmotique que prend le soufre par dilution dans le xylol.

Sans revenir sur la question de la réalité de la dissociation observée dans ces expériences, qui a été discutée ailleurs, et qui est en dehors de notre sujet présent, nous nous contenterons d'enregistrer le fait que la dissolution à chaud d'un caoutchouc vulcanisé détruit partiellement le sulfure de polyprène, jusqu'à une limite fixée par la valeur de la pression osmotique du soufre. En diminuant cette pression osmotique au fur et à mesure qu'elle s'établit, on pousse de plus en plus loin la désulfuration de la gomme.

Cette réduction continue de la pression du soufre dans la solution peut s'obtenir facilement au moyen d'un appareil osmogène.

VI.—Voici l'appareil à employer pour la régénération des caoutchoucs par l'osmose:

Dans une cuve chauffée à une température d'environ 125° C., par une circulation de vapeur, on metles déchets pulvérisés qu'on se propose de régénérer, en présence d'environ 7 à 8 fois leur poids de xylène. Cette cuve est munie d'un agitateur qui produit un courant constant de haut en bas dans l'axe et de bas en haut à la circonférence.

C'est à l'intérieur de cette cuve, et au sein même du mélange qu'on introduit l'osmogène, représenté sur les figures 2 et 3 en coupe verticale, et en plan.

Une série de tubes poreux en porcelaine C, C. . . . dont les dimensions dépendent de la quantité de liquide à traiter, réunissent deux à deux des canaux circulaires D, E, D, qui portent aux endroits convenables des collets d, d, d, ... dans lesquels entrent les tubes, et oû ils sont scellés soit avec du plâtre, soit avec du ciment, soit, mieux encore, par système de presse-étpupe analogue à ceux employés dans les montures de niveaux d'eau de chaudière. Cette disposition est représentée plus en détail dans la figure 4.

Les canaux circulaires D, E, D, sont maintenus entre eux à distance fixé par des pattes métalliques F, F. . . . traversées par de longs boulons G, G. . . ., de telle sorte que les tubes poreux n'ont à subir aucun effort qui pourrait les casser. On fait arriver le liquide dissolvant par le robinet H, et il sort de l'appareil en I chargé de matières qui ont traversé les tubes poreux.

On laisse continuer l'opération tant que le xylol passant dans l'osmogène se charge de matières étrangères et on arrête lorsqu'il n'entraîne sensiblement plus rien.

Le caoutchouc est alors dissous dans le xylol, et la presque totalité du soufre qu'il contenait est enlevé; une quantité relativement faible du soufre combiné reste néanmoins fixée au caoutchouc, qui ne peut être ôtée.

Nous avons analysé ailleurs le mécanisme de la dissociation du sulfure de polyprène, et nous n'y reviendrons pas; disons seulement que la libération de soufre et de gomme pure est accompagnée d'une régression des sulfures restants, qui tendent vers le sulfure de diisoprène $C^{10}H^{16}S^{2}$, ou ébonite; ce corps totalement insoluble, ne se trouve d'ailleurs qu'en petite quantité, et s'ajoute aux charges du caoutchouc qui sont écartées de la solution par centrifugation.

La dissolution est ensuite évaporée à basse température sous pression réduite, et la gomme ainsi obtenue constitue un régénéré employable en l'absence complète de gommes naturelles, et au même titre qu'elles.

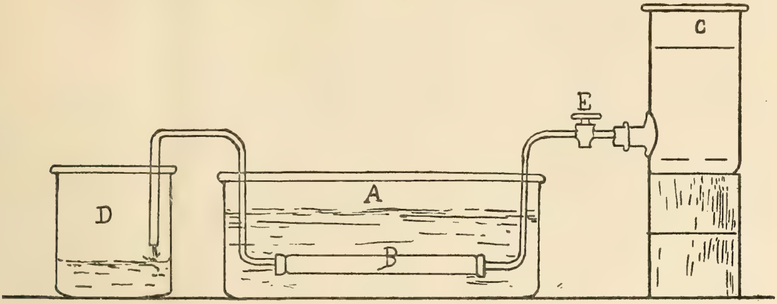


Fig. 1.

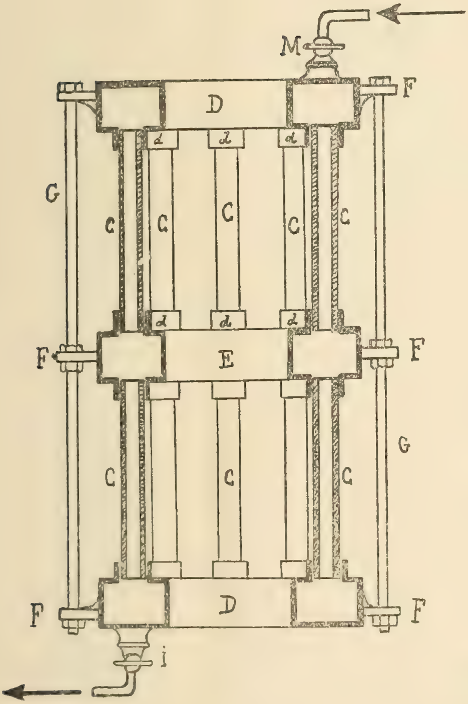


Fig. 2.

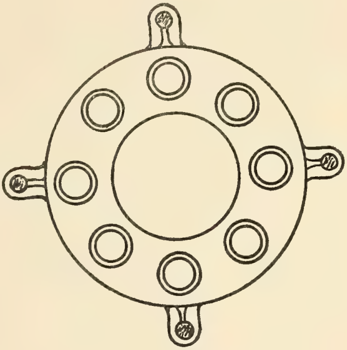


Fig. 3

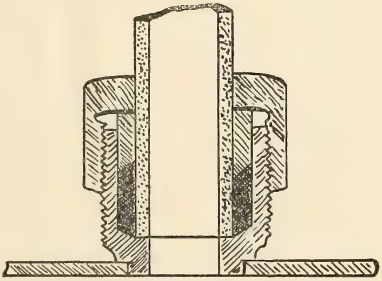


Fig. 4.

AN INVESTIGATION INTO THE NATURE AND PROPERTIES OF *HEVEA* LATEX

CLAYTON BEADLE AND DR. HENRY P. STEVENS
London Bridge, S. E., London, Eng.

PART I

Physical Properties and Coagulation of *Hevea* Latex

The observations recorded in this paper were made in part by one of us on fresh latex in the East and partly with latex brought home, with the addition of preservatives. Of previous work on this subject the most important is that [1] carried out in Europe by V. Henri with preserved latex, but the method of preservation is not stated. We are only told that the latex had a faint alkaline reaction. Now latex as it exudes from the tree occasionally shows a slightly alkaline reaction when neutral litmus paper is pressed on to a drop as it exudes from a fresh cut. The reaction however is not invariably alkaline, it may be neutral, or even faintly acid owing to the inclusion of sap from the vessels which are severed at the same time as the latex vessels. By the time latex has been collected and brought in to a central station on a plantation it is invariably faintly acid to litmus. Phenolphthalein may be used as an indicator for determining the acidity of latex when titrating with $\frac{N}{100}$ caustic alkali solution.

Formaline has been frequently used for preserving latex when intended for transport to Europe, but the quantity required is not inconsiderable, i. e., about 2% to 3% suitably diluted on the volume of latex. The preservation of such latex is however more apparent than real. A microscopic examination shows that the formalin treated latex has undergone an incipient coagulation, the greater part being composed of aggregates of globules, some quite small, others much larger, and the proportion of free globules in normal Brownian movement is relatively small or such globules may be entirely absent. Such latex generally creams on standing and always after dilution with water. The cream consists of the larger aggregates or agglutinates and the creaming is more rapid the larger these aggregates. The word "agglutination" was introduced by Henri to denote the stage of partial or incomplete coagulation, or perhaps it is more correct to say that Henri applied the term to the more extreme cases where flocculation was microscopically apparent.[1] The agglutination of a few globules might be said to produce "agglutinates" but the word "aggregates" is here employed as being sufficiently explicit. By repeatedly shaking out with water in a separating funnel and drawing off the milky liquor after creaming we were unable to remove the whole of the free globules from a sample with which we worked. The cream remaining can be made to amalgamate to a solid clot by gentle pressure or even by draining off as much as possible of the milky liquor and allowing the mass to stand a few days. The reaction is always found to be distinctly acid and by titration we have found more acid present than would be necessary to coagulate the fresh unpreserved latex completely under normal circumstances.

---

[1] Le Caoutchouc et la Gutta-Percha, 1906, p. 510, 1907 p. 1066, 1908, p. 2405, also Le Latex published by Th. Bosquet, Paris.

Caoutchouc can be separated from formaline treated latex, if containing only a few free globules, by simple filtration through ordinary filter paper; the filtrate is nearly clear, showing almost entire absence of free globules, with a flat porcelain funnel and an exhaust an even layer of coagulum is formed on the surface of the paper. This coagulum soon dries to a clear yellow translucent biscuit. A determination of the protein in this gave the figure 3.06%, that is, about the proportion usually found in dried washed rubber coagulated with acid in the ordinary fashion.[2] This is important as showing that the formation of these aggregates in no way differs from ordinary coagulation except that, as will be shown later, the coagulation has taken place more slowly.

---

[1] Loc. cit. 1906 p. 510.

[2] The mean of 20 determinations of 'protein' in washed and dried acetic acid coagulated latex (crepe) was 3.04%. By coagulation with alcohol the above latex gave a clot which when dry contained 4.28% protein and some of the same latex when evaporated to dryness was found to contain 8.48% protein.

In these aggregates, whether produced by the action of formalin or by weak coagulants, the form of the aggregate remains more or less distinct especially at the edges (Figs. 6, 7 & 8).

In no case were we able to break up these aggregates into individual globules by dialysis nor were we able to confirm Henri's statement that this can be accomplished by shaking the liquid.[1] Our experience rather leads us to the conclusion that, when once globules have united to form aggregates, however small, they are not separable again into individual globules.

Latex is much better preserved for transport by the addition of ammonia, about 2% of .880 ammonia we have found to be sufficient if the latex is collected early and bottled fresh. Such latex on keeping does not form aggregates of the type produced by formalin.

From observations we have made on ammonia preserved latex we find that a few of the free globules tend to unite by gradually fusing into one another. This fusion is quite distinct from the formation of aggregates in the formalin treated latex and may be due to the action of the ammonia on the protein. In the former case two or three globules unite like drops of thick oil, producing at the moment of fusion a dumbell, oval or pear-shaped globule which gradually loses its oval shape and becomes spherical. In consequence, this ammonia preserved latex may contain a small proportion of larger globules not to be found in normal latex.[2] Although this is of exceptional occurrence in *Hevea* latex the fusion of two or more globules may be seen in all stages with the latex either of Rambong (*Ficus elastica*) or *Castilloa elastica* trees. Neither of these latices is coagulable by acids like *Hevea* latex and the process of coagulation consists in the separation and partial fusion of the globules into one another. Owing to the contrast in the behaviour of these and many other latices to that of the *Hevea* it will be as well to consider these other types first.

---

[1] Loc. cit. 1908 p. 2405.

[2] V. Henri has described some latex globules as oval—loc. cit., but we have never come across such globules in latex in the East.

Rambong latex consists of a chalky white fluid and may contain up to 40% or more of caoutchouc. Analysis of the latex and rubber shows a relatively high percentage of resin and a low percentage of protein. It is not coagulated by acids, alkalies or salts but readily by alcohol, ether and acetone. If it be mixed with a fifth its volume of *Hevea* latex and acetic acid be added the coagulation of the *Hevea* latex carries with it the whole of the Rambong latex and a perfect coagulation results. When fresh, the reaction is neutral but develops acidity on standing, but the latex keeps sweet and fluid for some days after which gradual creaming sets in, particularly if the latex be diluted. The change is slow and a clot forms only after long standing. Some latex bottled fresh by one of us in the East was found still mostly fluid and but little changed two years later. Microscopically the appearance when fresh differs but little from *Hevea* latex but on standing the gradual process of fusion can be followed in detail. The illustrations Figs. 1–3, are from drawings made by one of us of Rambong latex, showing the process of fusion in various stages. Fig. 1 represents an early stage of fusion. The globules are much larger than those of *Hevea* and stand out more clearly. The small globules are in Brownian movement and colliding with others and generally

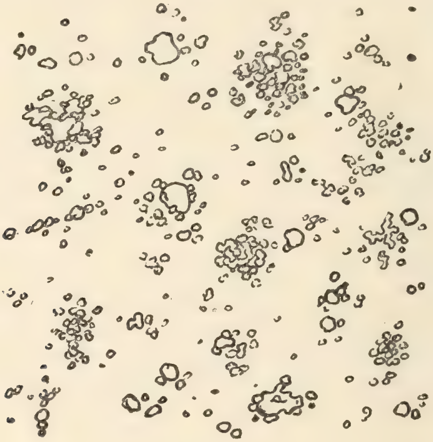


Fig. 1.

larger globules come to rest in contact and eventually fuse into one another. Fig. 2 shows a later stage—very few of the original

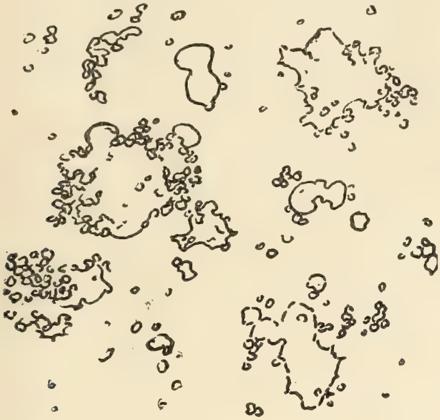


Fig. 2.

small globules remain but the outline of the agglomerates indicates their formation from smaller globules. In Fig. 3, the

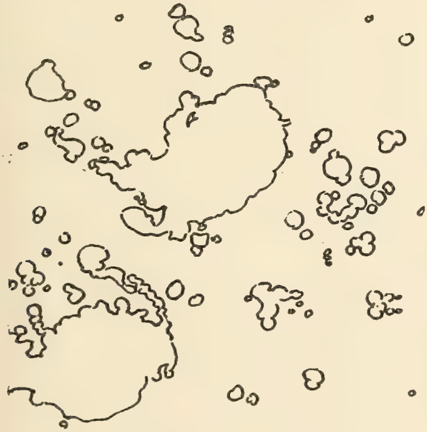


Fig. 3.

fusion has reached a stage in which practically all the original small globules have disappeared, having united to form smaller or larger drops. The contour of these, made up of small curves, is characteristic—they have the appearance of an oily liquid rather than a solid substance. As the globules grow larger they cease to remain in suspension and, being specifically lighter, rise to the surface of the liquid with the result that the latex creams. If the cream be strained off it can be united by gentle pressure and may be dried to a thin sheet of rubber. If the latex after creaming be vigorously shaken it is apparently reconverted to its original condition, but on standing the large globules soon begin to rise again.

Castilloa latex behaves similarly to Rambong except that the globules being larger and the serum much denser creaming starts almost the moment the latex begins to exude from the tree. (The serum is so rich in dissolved substances that the specific gravity of latex containing as much as 40% of caoutchouc is considerably greater than unity). The same fusion of globules may be seen taking place under the microscope as has been already described in the case of Rambong latex. *Castilloa* latex is not coagulable with acids, salts or alkalies although these may promote creaming by increasing the density of the serum. On the other hand, alcohol and ether coagulate the latex rapidly. *Castilloa* rubber is rich in resin and poor in protein. A striking experiment illustrating the condition of the rubber globules in *Castilloa* latex may be made by centrifuging it. This of course produces the same effect as creaming but to an exaggerated degree and the cream may be obtained as a firmly adhering and white coat on a layer of cloth on the inner side of the machine. The Smith centrifugal machine is well suited for carrying out the separation by this principle on a commercial scale.[1] The separated globules composing the white layer lie close to one another and if every care be taken not to press the layer with the fingers the globules still remain apart with water between. This is evident from the rapidity with which the rubber dries when in this state. We found that a piece $\frac{1}{4}''$ thick dried through completely in a few hours at the ordinary temperature. On the other hand, if the layer be gently pressed between the fingers so as to unite a large proportion of the globules, the drying under the same conditions as before takes two or three weeks. In the first case there were spaces surrounding each free globule and nothing to prevent passage of the moisture from the interior parts of the layer; after pressing, many of the globules had been united, enclosing particles of moisture which could only escape by passing through the layers of rubber and hence the drying was very slow. We found that the wet layer when taken from the machine contained 17.4% of moisture, that is about the same amount as fresh rolled *Hevea* coagulum.

---

[1] The Rubber Industry p. 231. The claim that *Hevea* latex can be similarly separated in the centrifugal machine applies only to latex in which aggregates have formed and which when diluted with water will cream. We have had the opportunity of looking into the effect of centrifugal action on *Hevea* latex and have always found formation of aggregates where separation took place.

It is very doubtful if *Hevea* latex can be separated in this fashion when fresh and *free from aggregates*. *Hevea* latex containing aggregates such as that preserved with formalin can be treated with more or less success but what is particularly noteworthy is the slow drying of the wet layer obtained. This shows that the coagulum is not composed of separate globules but of aggregates of globules firmly united, so that the moisture enclosed can only escape by passage through the rubber.

We now return to the reactions of *Hevea* latex. That preserved with formalin and consisting of aggregates with but a small proportion of free globules must obviously react very differently from fresh natural latex, and this is found to be the case. It has already been noticed that latex under such circumstances develops acidity equal or greater than that required to coagulate fresh unpreserved latex.[1] Nor can coagulation proper be as a rule produced by further addition of acid. This however depends on the proportion of free globules as these alone are susceptible to the action of the acid. The usual effect of further addition of acids and salts is to promote creaming. We may here refer to a series of experiments published by W. Crossley[2] in the India Rubber Journal entitled Acetic Acid Coagulation on Plantations. These experiments, although interesting, are misleading as the terms coagulation and creaming (formation of small flakes) would appear to have been used in the same sense. The title of the paper is also misleading as the experiments were not carried out on a plantation. Any one who has ever handled fresh latex knows the difference. Coagulation should be complete with as little as one and a half parts of acetic acid per thousand of latex and even less.[1] If it is not complete and creaming sets in, the aggregates in suspension are lost in the wash waters from the machines. This has occasionally happened on plantations where formalin has been used and the latex left too long before adding the acid.

---

[1] Two different samples showed on titration with litmus as an indicator acid equivalent to .064% and .075% acetic acid, and with phenolphthalein .19% acetic acid.

[2] India Rubber Journal, May 27th, 1911, p. 1205.

Ammonia preserved latex does not suffer from these disadvantages, nevertheless the presence of the ammonia interferes with the normal reactions of the latex (e.g. coagulability with acids). It is therefore necessary to remove the ammonia or practically the whole of it; this can be readily accomplished by dialysing for two or three days with frequent changes of water. Such latex is neutral or faintly alkaline to litmus and appears to react normally when freshly dialysed. This would seem to show that the crystalloids ordinarily present do not play any part in the coagulation of latex, seeing that the latex behaves normally after their removal by dialysis. The latex will not keep however, even in a European climate; aggregates begin to form and in a couple of days the behaviour has so changed that the latex no longer coagulates but merely creams on the addition of acid. A microscopic examination revealed the presence of numerous small aggregates which had developed while the latex was left standing, although when first prepared it was free from them. This points to a slow coagulation setting in and consequently an alteration in the behaviour to acids. Under similar conditions latex left in a tropical climate would have been semi-coagulated owing to the acidity developed by bacterial and fermentative changes, accompanied by the absorption of oxygen.

We will now consider the microscopic changes which take place when acid is added to *Hevea* latex. The number of globules seen in a thin layer between slide and cover glass is so large that it is generally necessary to dilute the latex very considerably. Experiments with undiluted latex show that the dilution does not appear to materially alter the behaviour of the globules. These are readily discernible, owing to their high refractive index, and are in constant Brownian movement. On introducing a little weak acid by placing a drop at the edge of the cover glass a rapid streaming movement is set up and the globules rush across the field of view with such velocity that they cannot be followed with the eye. This applies to fresh latex in the East or to latex preserved with ammonia and taken straight out of the dialysis tube as above described. Figs. 4 & 5 represent two stages in the coagulation as viewed microscopically from drawings made by one of us in the East. If the latex is old or if aggregates have begun to form, the streaming is much slower and may be quite sluggish.

---

[1] This also applies to fresh latex on rubber plantations.

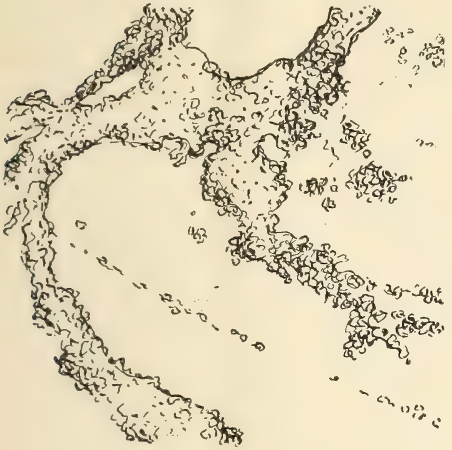


Fig. 4.

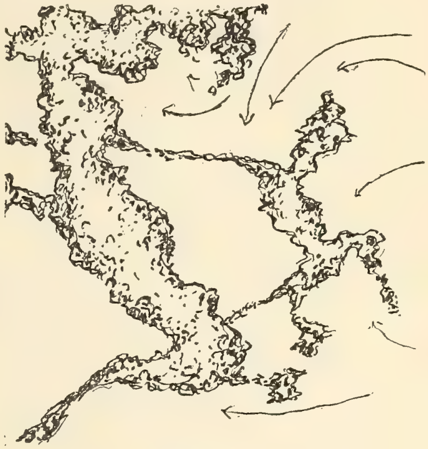


Fig. 5.

If the streaming is very rapid and the microscope stage be shifted so as to follow the direction in which the streaming is taking place, the globules will be found banked up in ridges as shown in the drawings which represent *Hevea* latex coagulated with a drop of dilute acetic acid under a microscope slide. It should be particularly noted that whenever we have this rapid or almost instantaneous coagulation the particles of coagulum are all joined up together, forming one connected mass (Figs. 4 &5).[1] These drawings were made with natural fresh latex and illustrate the appearance almost immediately after *complete* coagulation. The arrows indicate the direction in which the last of the globules were streaming as the coagulation became complete. The globules have become heaped up in long strings. The outlines of the individual globules are distinct around the edges but become partly obliterated where the mass of globules is heaped up between slide and cover slip. The contour remains irregular and quite different in type from that of Rambong latex shown in Figs. 1, 2 & 3. This corresponds to the formation of a coagulum formed of one single connected mass of filaments which left to stand contracts gradually on itself on the surface, leaving a clear serum below.

This corresponds to what happens when fresh latex is coagulated in bulk with the right proportion of acid. The whole sets to a jelly-like mass made up of a network of connected filaments like a fine sponge; on squeezing this the water exudes, the loosely connected filaments are partly united but, unlike a sponge, the mass does not expand again on releasing the pressure but remains contracted, forming a more compact and tough mass. This compression is conveniently effected by passing the rubber through even speed rolls. In this stage, owing to the union of the filaments, the coagulum contains only some 10% to 20% of moisture which remains enclosed in the interstices between the filaments. This toughening or hardening of freshly coagulated rubber under pressure was referred to by Weber and ascribed by him to intramolecular changes. Such an hypothesis appears unnecessary, the above simple explanation is quite sufficient to account for the phenomenon.

If coagulation be brought about by a much weaker coagulant such as a weak solution of calcium chloride, or if the latex be from a preserved stock, the streaming is much slower and instead of the globules banking themselves up in continuous strands they form isolated aggregates of varying size from perhaps a dozen globules up to aggregates with several hundreds (Figs. 6, 7 & 8). These represent successive stages of agglutination or incomplete coagulation. In the first stage, Fig. 6, the larger aggregates can be seen to be composed of globules arranged in layers giving rounded masses. In this case the agglutination or formation of aggregates is proceeding extremely slowly, many of the isolated globules are still in Brownian movement and are also in slow translatory motion.

---

[1] V. Henri. loc. cit. 1907 p. 1066 refers to the globules coming to rest in straight lines. This we also find to take place but particularly where a large excess of coagulant has been employed.

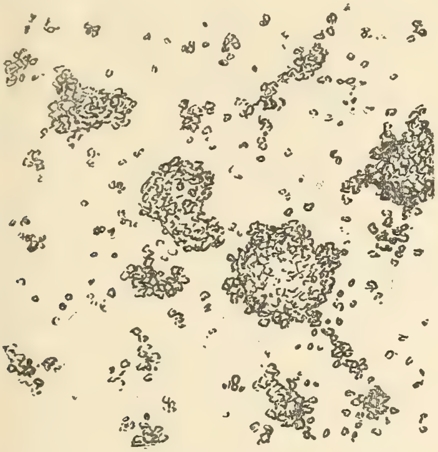


Fig. 6.

In a later stage, Fig. 7, the aggregates have increased in size and all free globules have lost Brownian movement and practically all translatory movement. Fig. 8, illustrates the final stage of "agglutination" or stage attained more rapidly by the addition of a coagulant in larger proportion than that required to produce the stage illustrated in Figs. 6 & 7. There are no free globules and no movement of any description and the condition is the same as that shown in Figs. 4 & 5, *except* that the aggregates are not joined up in strings forming a network but are in isolated groups of irregular size and shape, corresponding with a turbid liquor containing flocculent masses which rapidly rise to the surface and cream, leaving a more or less turbid serum below. The process can be watched and details noted.

The streaming of the globules starts in the form of a wave. As it proceeds the Brownian movement ceases and the aggregates form like islands and come to rest. Uncoagulated globules continue to stream forwards, moving in paths around and between the stationary aggregates. In front of the wave Brownian movement of the globules appears to cease before the actual streaming reaches them. If the coagulation is excessively slow there may be practically no streaming but loss of Brownian

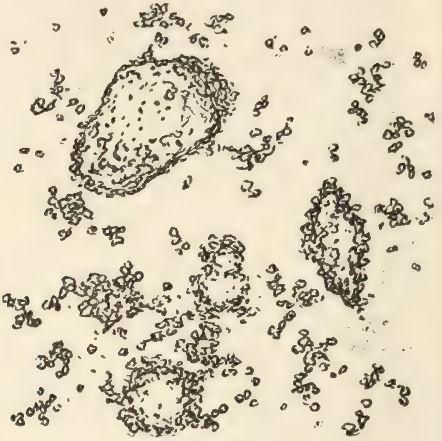


Fig. 7.

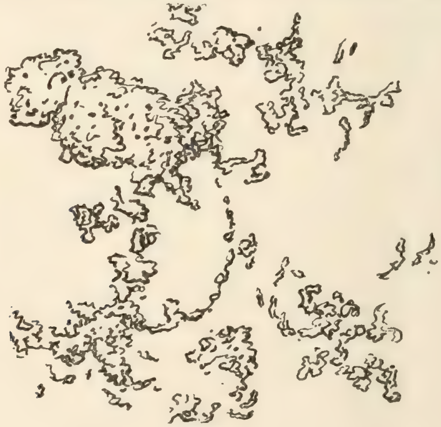


Fig. 8.

movement spreads very slowly across the slide and in places small aggregates appear to form. It is however possible by adjusting the proportion of acetic acid keeping it well below what is required for coagulation, to stop the Brownian movement without producing any formation of aggregates or coagulation whatsoever. This is important, as Freundlich[1] has thrown doubt on a similar observation of Henri's, who used a weak solution of sodium chloride for this purpose, because it was not in agreement with current theories of colloidal chemistry.

These observations yield a ready explanation of the creaming, termed by Henri "agglutination" of rubber latex. It is merely a question of slow coagulation, the latex globules are less mobile and lead to the formation of isolated particles of coagulum instead of continuous chains or films. These isolated particles then cream to the surface on standing and the larger the particles the more rapidly the latex creams.

Some writers (V. Henri),[2] have enlarged on the form of film or the tracery of the coagulum, visible to the naked eye, formed by different coagulants. This is probably only a question of speed of coagulation, dilution of latex and so forth, and being a relatively coarse structure must be obliterated when the rubber is washed to crepe. Subsequently in the rubber factory, the rubber is masticated for long periods on hot differentially geared rolls and as the quality of the vulcanized rubber survives this drastic treatment it is difficult to see how it can be influenced by the coarse structure of the fresh loose coagulum. Moreover, our experiments with latex coagulated in different ways with different coagulants confirm this view. We have compared a firm coagulum formed by a rapid and complete coagulation and a loose collection of aggregates of globules (agglutination) produced by a very slow coagulation, necessitating a filtering medium or pressure between cloth to unite the flocculent aggregates. When such comparative samples of caoutchouc are mixed and vulcanised no difference in quality can be traced to the firmness or looseness of the coagulum.[3]

---

[1] Kapillar Chemie, pp. 328 & 346.

[2] Loc. cit. 1906, p. 510.

[3] We do not suggest that the *microscopic* form of the protein films are without influence on quality.

The union of aggregates of globules under pressure can be easily followed by pressing down the cover slip on to a slide with the treated latex in between. With a gentle sliding pressure small elongated rolls are produced similar to those obtained by rubbing latex in the palm of the hand. When fresh latex is rapidly coagulated, the individual globules become heaped up on one another in strings or chains; at first the globules are easily distinguishable but gradually they merge into one another, starting at the center of each particle. It is however important to note that the form of the edges remains irregular and the serrations are not obliterated. These changes are however very incomplete as compared with the fusion of globules of Rambong or *Castilloa* and when once seen and compared can never be confused. The fusion of the latter as already explained is like the fusion of drops of oil, while with *Hevea* the fusion is more like the squeezing together of semi-plastic particles so that the mass remains irregular in shape. It is only natural to connect these differences with the protein (nitrogenous) content of the latices, much of which is almost certainly absorbed and acts as a protective colloid to the rubber globules. The protein content of *Hevea* latex is much higher than the others and a much larger proportion is absorbed and precipitated in the coagulum. Thus acetic acid coagulated *Hevea* latex after washing will give about 3.0%[1] protein, while well prepared Rambong and *Castilloa* rubbers usually contain less than one per cent.[2] This protective coat might be expected to prevent the fusion of the liquid or semi-liquid contents of the globules which appears to take place with Rambong and *Castilloa* latices.

The streaming produced in Hevea latex by a drop of coagulant placed on the edge of a cover slip may be explained as merely due to the lifting of the slip. We have had this in mind but do not think it is a sufficient explanation of the phenomenon. The following experiment points to an undoubted general movement of the globules under the influence of a coagulant. If a weak coagulant such as calcium chloride solution be mixed with latex and a little be immediately placed under a cover slip and examined the globules in the field of view are seen to be in movement, a great number in one direction only. The movement however is not regular but subject to sudden changes both in direction and velocity. The flock of globules which had been moving in one direction may suddenly come to a standstill, then as suddenly start again or with a sudden jerk they may start moving in a different direction, at times almost the reverse or at a wide angle to the original direction. In different parts of the field the globules may be seen moving in different directions. In our opinion it is this translatory movement which is essential for coagulation of *Hevea* latex and the motion must be rapid and violent if the coagulation is to be perfect, that is to say complete, without formation of isolated aggregates. It explains why planters find it so difficult to complete coagulation where the amount of coagulant first added has been incorrectly judged. Planters will tell you that the milky liquor will not separate a clot of rubber however much acid be added. A microscopic examination of the milky liquor will usually reveal a large number of aggregates of globules. It no longer consists wholly of free globules. Coagulation cannot be brought about by the addition of further acid unless the proportion of the free globules is sufficient. This is why *complete* coagulation cannot be obtained by allowing latex to ferment naturally. The acid only forms slowly and not uniformly throughout the latex so that the coagulation starts prematurely and then proceeds slowly, with the result that milky liquor may always be expressed from the clot which is eventually formed.

---

[1] Mean of 20 determinations 3.04%.

[2] Beadle & Stevens, Lectures on India Rubber, p. 232.

There is still another form of movement of the latex globules which calls for mention. At times two or three globules in close contact and surrounded by a sort of halo may be found in lively motion. They may be seen spinning round and round, colliding with neighbouring globules and bouncing away again. At other times one or more globules may be seen pursuing an erratic course, darting about in relatively long paths, straight or sinuous and moving among the great mass of globules which are practically motionless except for Brownian movement. At times these globules carry two or three others in their train. If followed across the slide they eventually come to rest. Some globules have been noticed with the appearance of "tails." A similar observation has been made by Petch.

In all some four different types of movement of latex globules have been noted:

1. Translatory streaming movement over the whole field by placing a drop of coagulant at the edge of the cover glass. Possibly partly due to lifting of cover slip.
2. Erratic movements, changes in magnitude and direction of velocity over part or whole of field.
3. Erratic movements of single globules or groups of two or three in close contact and surrounded by a "halo." The motion may be a rapid swinging or spinning movement or it may take a straight or sinuous course.
4. Brownian movement proper.

As already stated, for the purpose of latex experiments there is only one satisfactory preservative, namely, ammonia and this can be removed by dialysis for a short period, 2–3 days. Experiments made with such latex show that the behaviour is generally normal although it would not be safe to assume that in all cases the properties of such preserved latex would be the same as that taken fresh from the trees.

The following experiments were carried out with latex preserved and treated as described. Mention will be made in cases where the behaviour differs *markedly* from that of natural latex. In some respects this preserved latex is a better medium for experiment than that collected fresh on the spot, as in this climate it can be kept longer and ice is available which is not usually the case on a rubber plantation.

In a series of experiments it was found that .15% of acetic acid was sufficient to completely coagulate latex containing 15% of solids in ten minutes and .2% in five minutes but .10% was insufficient for coagulation. The acid used was previously diluted with water to a 5% solution. There is also an upper limit for the proportion of acid above which coagulation does not take place.

A portion of the same latex was diluted with its own volume of water, previous to the addition of acetic acid and therefore containing 7½% solids. It was then found that amounts of acetic acid up to double the amount required above, that is to say, up to .30% reckoned on the original latex could be added without coagulation taking place. This is not in agreement with Parkin's statement that the amount of acid required for coagulation is independent of the dilution of the latex[1] but Parkin used much more acid[2] than is necessary for coagulation in his experiments, so that he was able to add a large proportion of water to the latex and still get coagulation without increasing the proportion of acid.

Another portion of the same latex (15% solids) was heated to boiling for three minutes and cooled. No apparent change had taken place but on adding .15% acetic as a 5% solution (which amount caused rapid coagulation of the untreated latex) no effect whatever was produced on the boiled latex, even on standing half an hour. On reheating in the presence of acid, coagulation took place rapidly.

The minimum proportion of acid required to produce coagulation varies somewhat, even when the percentage of total solids in the latex remains the same. The freshness of the latex is one factor and the strength of the acid solution, quite apart from the proportion of acid, also appears to influence the results.

Heating the latex *after* the addition of acid promotes coagulation. Thus, equal quantities of latex (15% total solids) were treated with the following proportions of acetic acid in the form of one per cent solutions; .01, .02, .03, .04, .05, .07 and .10% of acetic acid respectively on the latex. No coagulation took place with any of these in the cold but on immersing the tubes in boiling water the .10% coagulated in 20 seconds and .07% and .05% in approximately 40 seconds. In these three cases the serum was clear. The .04% was nearly complete in 65 seconds, the serum remaining slightly turbid, and the .03% was about half coagulated in 5 minutes, the serum being very milky. No change took place in the .02% and .01% tubes except for the formation of a thin skin formed by evaporation on the surface on long continued immersion in boiling water. Heating to 100°C. therefore enables complete coagulation to be obtained with less than half the acid required in the cold. When formalin preserved latex dialysed free from acid is used in these experiments in the place of ammonia preserved latex, and in the same proportions as above, no effect is produced except on long standing, as when allowed to stand over night. The next morning the caoutchouc is found to have separated as a curd floating in a clear serum but no clot is formed. On shaking the vessel the curd is distributed through the liquor and if left to stand rises to the surface again. The minimum proportion of acid required to produce a clear serum and complete separation of curd amounted to between .05% and .10% on a latex containing 7% of total solids which is less than that required to produce coagulation in normal latex.

---

[1] India Rubber Journal, Nov. 28th 1910, p. 752.

[2] More than ten times as much. Parkin recommends 1% of pure acid on the latex, loc. cit. This is very much in excess of that in common use both in Ceylon and Malay.

A series of experiments with the same latex diluted to various extents and treated with rather larger quantities—.10% and .15% of acid (reckoned on the latex before dilution) showed that the effect of the acid in the production of curd and serum was proportionally less the greater the dilution. Thus, in one series with .15% acid, latex diluted with its own volume and twice its own volume of water yielded curd and clear serum, with three times its volume the serum was opalescent and at higher dilutions the serum was increasingly milky and the curd less in quantity. In a second series with .10% acid, dilution with its own volume of water prevented formation of a clear serum and with increasing dilution the serum was increasingly milky and to a greater extent than in the first series where .15% acid was employed. These results generally do not confirm those of Crossley (India Rubber Journal, Nov. 28, 1910, p. 22) who worked with similarly preserved latex and found his results in agreement with Parkin's statement referred to above.[1]

Our results also show that the production of curd from formalin preserved latex follows similar lines to that of compact clots from normal latex. On increasing the proportion of acid to latex from .15% to 1.5%, the first effect is to produce more curdling the higher the proportion of acid, but with a larger proportion of acid than 1.5 up to 2.5 the increasing acid produced a decrease in the amount of curdling, the latter proportion of acid showing practically no curdling at all.

---

[1] Crossley however worked with the crude acid latex whereas we first dialysed our latex until free from acid.

On standing over night the following results were obtained—with .15% acid complete separation into curd and clear serum as before. The same with .3% acid but with larger proportions up to 1.5% acid, some curd had separated but the serum was milky. With 1.75% acid the serum was more milky while with 2% and 2.5% acid the liquid appeared as milky and opaque as before addition of acid, but there were traces of formation of a clot on the surface. From this it appears that with very large proportions of acid the formalin preserved latex shows some signs of clotting but that it is very incomplete.

These results lead us to suggest that the coagulation of *Hevea* latex under varying conditions may be grouped under these heads—

(1) *Creaming.* Production of very small aggregates, causing incipient "creaming" particularly if the latex be diluted; the serum however is never properly clear and is generally very milky owing to the presence of free globules or aggregates too small to rise. Vigorous shaking distributes the aggregates in the serum and the liquid looks like normal latex again. For example, normal latex to which insufficient acid has been added for coagulation, say .05% or less.

(2) *Curdling or flocculation.* Production of large aggregates having the appearance of flocks or curds. The serum is milky if the curdling is incomplete but clear if complete. Example, formalin preserved latex with the addition of small proportions of acid, say .15% and several hours standing.

(3) *Coagulation.* Formation of a compact clot. Example, normal latex treated with sufficient acid for rapid coagulation, say .2%.

Headings (1) and (2) are probably included under what V. Henri termed "agglutination." We suggest the above mentioned terms as they are descriptive of the actual products formed (whereas the word "agglutination" merely suggests the formation of aggregates or agglutinates by the adhesion of globules). This adhesion takes place in all cases, both as regards "agglutination" and coagulation, and it is merely a question of the size of the aggregates formed. In (1) it may be only ten or a dozen up to a few hundreds, in (2) the aggregates are so large as to form flocks visible microscopically while in (3) the whole of the globules form one aggregate or compact clot.

The form in which the separation of caoutchouc takes place, that is whether under headings (1), (2) or (3) above, will depend upon the speed of coagulation. All the evidence is in this direction. Whenever the coagulant is very weak the effect is to produce creaming or flocculation while stronger coagulants produce compact clots. A microscopic examination of latex to which only very small proportions of coagulants have been added shows that increasing proportions of coagulant produce increased size of aggregate. This was very apparent in one series of six experiments; when the coagulant was increased from .05% up to .30% the microscopic appearance was very marked, especially with the lower percentages of coagulant, that is between .05%, .10% and .15%. As already explained, the violence of the movement of the free globules is conditioned by the strength of the coagulant. Weak coagulants (or very small proportions of strong ones) produce little or no streaming movement, strong coagulants violent movement. If a large proportion of the originally free globules have become associated with aggregates prior to the addition of a coagulant it is difficult to get formation of a clot even with strong coagulants, and normal coagulation is entirely dependent upon the presence of a sufficient number of free globules. It is difficult or impossible to get clot formation with formalin preserved latex because it consists mostly of small aggregates and there are insufficient free globules. We do not wish to imply that small aggregates cannot be made to unite. That is not so, but they do not unite through the addition of coagulants. As already cited, the flocks or curds can be pressed together to form one clot by collecting on a filter paper or by pressing between cloth—in fact in any manner which allows the water to drain away so that the aggregates are left in contact. The adhesion is also favoured by heat, a cream of flocculent masses on the surface of a solution may be made to unite by heating the vessel in a water bath.

Churning or shaking has no effect on normal latex. We have tried this on the plantation and with dialysed latex at home. If however sufficient of a coagulant be added to produce creaming and flocculation on standing, the effect is hastened and the flocks are more dense if the liquid be vigorously shaken. It is natural to suppose that with shaking or churning we have merely the mechanical effect of bringing the aggregates into frequent contact with each other, causing them to adhere and join up, forming larger and more compact aggregates.

Most of the examples of curdling or flocculation have been derived from experiments with formalin preserved latex. Such results can however be obtained by the addition of salts previous to the addition of acid. Thus, latex containing ammonium sulphate of 2% or 3% strength gives flocculation rather than coagulation with acetic acid from .05% up to 2.5%. A microscopic examination of the latex shows increase in size of aggregates with increasing strength of acid at the lower end of the series and as the proportion of acid increases nearing the maximum employed the curds or flocks grow increasingly larger and more compact in appearance.

Generally speaking, mineral acids behave similarly to acetic acid but the minimum proportion of acid required to produce coagulation varies with different acids, as do also the higher limits.

As the result of a number of experiments with ammonia preserved latex, dialysed three days to remove excess of ammonia, we have obtained the following figures:

	Percentages of pure acid (as 5% solutions) on latex (17% total solids) which produce compact coagulum and clear serum, that is, complete coagulation.
Acetic acid	.15 to .60
Hydrochloric acid	.04 to .05
Sulphuric acid	.05 to more than 1.00

(maximum limit very high and not yet determined)

Working with the vessels containing acid treated latex immersed in boiling water the following limits were obtained:

Acetic acid	.05 to .80
Hydrochloric acid	.03 to .06
Sulphuric acid	.03 to more than 1.00

(maximum limit very high and not yet determined)

It is noteworthy that raising the temperature increases the limit in both directions (i. e. maximum and minimum). It is not merely a question of increasing the efficiency of the acid when used in the lowest proportions but also when used in the highest proportions. It will be seen that mineral acids are more effective in the smallest proportions than acetic acid, also that the limits are much narrower with hydrochloric acid than with acetic acid whereas they are extremely wide in the case of sulphuric acid.

Parkin first drew attention to the different limits in the proportion of acids required for coagulation. Contrary to our experience, he found that the limit was much wider for acetic acid than for any other acid and this partly led him to choose acetic acid for latex coagulation, a practice that soon became general and still remains so.

It will be seen from the above that sulphuric acid has a much wider range than acetic but that the range with acetic is quite wide enough for all practical purposes.

If coagulation were a purely physical phenomenon we should expect to find that the efficiency of acids entirely depended on the hydrions present. This is so far borne out by the fact that the lower limits in the case of the mineral acids are lower than with the weaker acetic acid. On the other hand, the higher limits are apparently conditioned by the specific chemical nature of the acid coagulant.

Summary of Conclusions arrived at in the course of this paper

(1) Formalin preserved latex behaves abnormally. Incipient coagulation is not prevented.

(2) Ammonia preserved latex after dialysis behaves similarly to fresh latex.

(3) Latex apparently unaltered in appearance may contain a large proportion of globules associated to form small aggregates with only a small proportion of free globules.

(4) When the aggregates are sufficiently large the latex will cream, especially if diluted.

(5) Coagulation whether partial or complete is brought about by the action of acid reacting substances on the free globules only.

(6) The form and continuity of the coagulum is dependent on the proportion of free globules and the violence of the movements induced by the addition of acids. This may result in the formation of microscopic aggregates, visible flocks, or one compact coagulum.

(7) Globules which have united to form aggregates are inseparable. The outlines of the individual globules may be partially obliterated but the aggregate preserves its irregular contour.

(8) Aggregates or small flakes which can be collected on filter paper may be made to unite by gentle pressure.

(9) *Castilloa* and Rambong latices are not coagulable by acids in the same sense as *Hevea* latex. They do not form "aggregates" but large globules by fusion of smaller ones, the process resembling the fusion of drops of oil. This fusion may also be observed to a limited extent with *Hevea* latex in the presence of ammonia.

(10) Under suitable conditions, very weak acids and salts may bring about cessation of Brownian movement without coagulation.

(11) .15% acetic acid suitably diluted will completely coagulate freshly dialysed latex.

(12) Contrary to Parkin's statement, dilution of latex with water increases the minimum amount of acid required for coagulation.

(13) Heating latex with acid reduces the minimum amount which will produce coagulation and also increases the maximum amount.

(14) The minimum of acid required for coagulation is lower with mineral acids than with acetic acid.

(15) The maximum of acid which will produce coagulation is higher with acetic acid than with hydrochloric and much higher still with sulphuric acid.

PART II

Chemical examination of *Hevea* latex

In a recent paper read before the Society of Public Analysts (The Analyst Jan. 1911) entitled "Some analyses of *Hevea* latex," we have given the figures obtained for acetone extract (resins), protein, ash and caoutchouc for latices derived from trees of different ages. These figures differ but little for trees of four and ten years old respectively when expressed on the dry solids obtained by evaporating the latex, but the percentage of water is considerably higher in the latex obtained from the younger trees than from the older trees.

In the present series of experiments latex from different sources was available for examination and a partial separation of the constituents was in all cases carried out by means of dialysis.

The dialysate will contain the crystalloids, namely, salts, sugars or other carbohydrates, organic acids and nitrogenous compounds of relatively low molecular weights, while colloids such as the complex proteins, resins and the caoutchouc itself remain behind in the dialysis tube.

The dialysate is pale straw coloured in the case of preserved latex although the liquors separated from the caoutchouc in fresh latex are colourless. In one portion of the dialysate we determined the total solids and in other portions the nitrogen, sugar and mineral ingredients.

In Table 1 we also give the total solids in the latex previous to dialysis, and all figures are expressed as *percentages on the original latex.*

Table 1

	A	*B*	C
Total solids in original latex. . . Approx.	.30	22.0	25.8
" " " dialysate	2.61	1.65	1.52
Sugars after inversion	.24	.19	.15
Nitrogen (diffusible)	.048	.054	.043
" calculated as protein	.30	.34	.27
Sulphuric acid (SO_3)	.008	.009	.008
Phosphoric acid (P_2O_5)	.13	.09	.06
Lime (CaO)	.013	.014	.004
Magnesia (MgO)	.02	.019	.008
Potash (K_2O)	.19	.17	.14
Ash (of total solids)	.41	.29	.24

(All figures expressed as percentages on original latex)

It will be seen that inorganic constituents estimated above account for the greater portion of the ash and in sample B the figures almost exactly balance one another so that the main inorganic constituents of the latex are the phosphates of calcium, magnesium and potassium, the latter preponderating. As however there is insufficient phosphoric acid to satisfy the whole of the potash alone a great part of the basic matter is probably in combination with organic acids.

If we take the figures for the total crystalloids in the latex as given above as total solids in dialysate and subtract from these the sugars, the ash and the nitrogen (calculated as protein) we obtain figures for crystalloids unaccounted for in the constituents separately determined, thus:—

Table 2

	A	*B*	*C*
Total crystalloids	2.61	1.65	1.52
Sugars, ash and protein	.95	.82	.66
Matters unaccounted for (1–methyl inositol)	1.66	.83	.86

It will be seen that we still have to account for the greater part of the crystalloids in the latex.

The residue obtained by evaporation of the dialysate is of a soft, sticky nature which could not be explained by the small quantity of sugars obtained by inversion.

At this stage of the investigation a paper on "The Carbohydrate Constituents of Para rubber" was read before the Chemical Society (Proceedings of the Chemical Society 1911 p. 54) by Pickles and Whitfield in which they confirm the observations of de Jong as to the presence of large quantities of 1–methyl inositol in the serum from the coagulation of *Hevea* latex. This no doubt explains the matter unaccounted for in our analysis as given in Table 1 and may therefore be taken to consist of this 1–methyl inositol.

Having dealt with the dialysate we now come to the consideration of the dialysed latex. This had increased in volume considerably during the two or three weeks the process was carried on and in the case of latex preserved with formalin a portion had creamed and partly dried on the surface, in spite of the fact that the ends of the parchment tube were kept closed. The creamed portion consisted of aggregates of globules, this aggregation being brought about by the action of the formalin. Latex preserved with ammonia was not suited to our purpose as we wished to estimate the protein matter and to investigate its distribution.

Comparing the analytical figures as given in Table 1, it will be seen that Latex A is richer in total solids than latices B and C. The former was obtained from trees tapped on a conservative basis, that is to say, the trees were tapped alternate days and with two or three cuts only on each tree. The trees which yielded Latex B were tapped every day on the herringbone or some similar system. Latex C was also obtained by tapping on herringbone system but we are not able to state whether every day or on alternate days. In any case, the trees that yielded latices B and C were more severely tapped than those which yielded latex A, and the larger proportion of total solids (and caoutchouc) contained in the latter is in accordance with previous experiments and observations made by one of us in the East (see Some Analyses of Havea Latex, loc. cit.).

The distribution of nitrogen, reckoned as protein (factor 6.25), calculated on the latices was as follows:—

Table 3

	A	*B*	*C*
Non diffusible	1.26%	.87%	1.04%
Diffusible	.30%	.34%	.27%
Total	1.56%	1.21%	1.31%

The latex A which was richer in caoutchouc, owing to more conservative tapping, is also richer in total protein but not in diffusible protein. If the total protein be expressed on the total solids very similar figures are obtained for all three latices, thus—

Table 4

	A	*B*	*C*
Percentage total protein on total solids in latex	5.2	5.5	5.1

From this the conclusion may be drawn that about half the protein matter contained in latex is retained by the washed coagulated rubber in the form of dry crepe.

In conclusion we desire to acknowledge the assistance rendered by Miss A. T. Borrowman who has carried out most of the experimental work in connection with these investigations.

A DIRECT DETERMINATION OF RUBBER APPLICABLE TO SPECIFICATIONS ON VULCANIZED RUBBER GOODS

C. R. Boggs, S.B.
Boston, Mass.

In present day specifications on rubber goods, there has been a tendency to include chemical tests which would at least indicate the composition of the rubber compound. These tests have been too few in number and too lacking in details to in any way prove the composition of the compound either as to the amount or kind of rubber.

A decided improvement has lately been made in some specifications by excluding uninterpreted general statements and including details of chemical procedure in all specified tests, but it would be much better if a direct determination of rubber could be included to supplement or replace the indirect tests. The method to be given is one which makes it possible to determine directly the percentage of pure rubber substance in a vulcanized soft rubber compound. It is especially applicable to hot cured goods. No attempt is here made to distinguish the various kinds of rubbers.

The method is a modification of the tetrabromide method for raw rubber. Budde was the first to use the tetrabromide for the direct determination of rubber in raw rubber. Later he[1] proposed it for the determination of rubber in cold cured goods. Fendler and Kuhn[2] have modified his method when applied to raw rubber. Axelrod[3] has used a modification of the method for hot cured goods and more lately Hübener[4] has formed the bromide in water, using his method for the determination of rubber in hot cured goods and hard rubber and for the determination of free and combined sulphur.

---

[1] Gummi Zeitung 21, No. 20, pg 497,
" " 21, No. 49, pg 1205.

[2] Gummi Zeitung 22, No. 9, pg 215.

[3] Gummi Zeitung 21, No. 50, pg 1229.

[4] Chem. Ztg. 71, pg 648,
Chem. Ztg. 72, pg 662.

A brief discussion of the methods which have been used for the determination of rubber in hot cured goods follows.

Axelrod's method is to dissolve the rubber in petroleum, brominize with Budde's mixture and precipitate the bromide with 95% alcohol. The mineral matter and bromide are filtered off, washed and weighed, the bromide burned off and the residue weighed. The loss in weight is taken as the tetrabromide of rubber. A correction is applied for the sulphur combined with the rubber.

This method takes no account of organic matter, other than the bromide of rubber, which is insoluble in the solvents used. Such organic matter would appear as bromide of rubber. Even with compounds containing no organic matter except rubber, there is the error of loss of mineral matter when burning off the bromide.[1] In the case of one rubber, there was obtained only 7.54 and 3.03% and on another 48.0 and 43.7% of the mineral matter calculated from the "Ash" determinations. On a reclaimed rubber there was obtained 38.6 and 43.0% of the "Ash." If the mineral matter calculated from the "Ash" determination were subtracted instead of that actually obtained, the rubber determination was approximately correct in the first two cases. As the "Ash" determination always introduces an error and sometimes a very large one, this could not be generally done. If the mineral matter in the compound is determined by dissolving the rubber, which is not an easy matter with highly sulphured rubber, the mineral matter is not obtained in the same condition as when weighed with the bromide. In any case it is making the determination of the rubber depend on the determination of the mineral matter which is equivalent to an indirect method.

The loss of the mineral matter when burning off the bromide is explained by the volatilization of metal bromides formed at the time of burning. Some tetrabromide of raw rubber was added to weighed amounts of zinc oxide and on burning off the tetrabromide there was obtained a loss of 47.5 and 60.5% of the zinc oxide. The amount of the loss is determined by the relative amounts of the zinc oxide and tetrabromide present.

---

[1] I realize that this has been pointed out previously but include the results as confirmatory of the criticism and because they were entirely new at the time they were obtained.

Hübener's method has been tried a number of times but has almost invariably given high results which would not check. Hübener's latest modification of his method in which he washes the bromide with 1 pt. alcohol and 1 pt. carbon tetrachloride was not used as the rubbers contained no substitutes nor tars. The results are given in Table 1. Many more results have been obtained but the ones given are representative.

TABLE I

Results by Hübener's Method

Rubber	% Rubber found	Remarks
(1) Upriver Fine Para, washed and dried	121.2 106.6	Samples Acetone extracted
(2) " " " " "	130.9	" " "
(3) " " " " "	130.6	Same lot of rubber as (2) but sample not extracted with acetone
(4) " " " " "	100.6 90.1	Bromides were purified.
(5) Vulcanized Para (10% Sulphur)....	108.5 112.3	No correction for Sulphur applied
(6) 40% Para Compound	40.7	No correction for Sulphur applied.
(7) 40% " "	38.3 40.3	Bromides were purified—no correction for S
(8) 30% " "	39.2	Bromides were purified—no correction for S

The purification of the bromides was performed by allowing the bromides, dried at 60° C., to swell in 30cc. CS_2 over night and there precipitating with 50cc. petroleum ether as recommended by Budde.

The CS_2 only partially dissolves the bromide of raw rubber formed in water according to Hübener. The color of this bromide varies from a light to a dark yellow, while that formed according to Budde is completely soluble in CS_2 and is pure white. The indications are that Hübener's method produces a higher bromide due to substitution. Such bromides have been described in the literature. The fact that the purification sometimes gave lower results indicates that the higher results are not due to substitution alone.

If this method is tried on a sample which has become oxidized, lower results are obtained and thus the results may appear to be correct.

The method which has been found to give results very near the truth and which check as well as such a determination could be expected to is given below. The method is essentially a modified Budde method.

Procedure. Grind the sample until it will pass a twenty mesh sieve.

Thoroughly extract with acetone and dry the residue in a reducing atmosphere. (Residue should not be allowed to stand in the air for any considerable time as the rubber is readily oxidized in this finely divided condition and low results are obtained.)

Take the amount of the residue corresponding to about 0.1g. rubber, place in a 300 cc. beaker (tall form) with 20 cc. totuol, cover with a watch glass and boil gently for three hours. Evaporate off most of the totuol on the water bath, add 50 cc. CCl_4, cool and add 50 cc. of Budde's Mixture (16 g. or 6 cc. Br_2 & lgl_2 in 1000 cc. CCl_4). Cover beaker and allow to stand 24 hr. at room temperature with frequent shaking. Add 50 cc. absolute alcohol, stirring in well, and allow precipitate to settle over night. Decant the solution through a quantitative filter (Cl free), washing residue first with a mixture of 2 pts. CCl_4 and 1 pt. absolute alcohol and then with absolute alcohol. Wash residue by decantation with boiling water until practically free of bromides, finally throwing all of the residue on the filter. Wash with a little alcohol and allow to dry pretty well in the air. Separate most of the residue from the filter and powder it if necessary. Tear filter paper into small pieces, put into 50 cc. porcelain crucible with a little of the mixture of 2 pt. Na_2CO_3 and 1 pt. KNO_3 (Cl free) and burn off filter paper at a low temperature. Then add the powdered residue with about 15g of the fusion mixture, mix well, and cover with a little more of the mixture. Heat slowly until brought to fusion and maintain just at fusion for about ten minutes. Allow to cool, take up in hot water in a porcelain casserole, filter and wash with hot water until free of bromides, total vol. of solution about 400 cc., distinctly acidify filtrate with HNO_3, boil for a few minutes to expel CO_2, allow to cool, add about 20 cc. $\frac{N}{5}$ $AgNO_3$ and titrate back for excess Ag with $\frac{N}{5}$ KSCN using 3 cc. of ferric alum solution as indicator.

Calculate amount of Br in the tetrabromide from the $AgNO_3$ used up and then the amount of rubber by the factor $\frac{C_{10}H_{16}}{Br_4} = .425$. No correction is applied for the sulphur in the bromide.[1]

The sample has to be acetone extracted to remove resins and vegetable oils, some of which form insoluble bromides. Substitutes which are insoluble in acetone do not appreciably affect the determination, as they do not form insoluble bromides. Budde[2] has stated this and as yet I have found no substitutes which disagree with the statement. The insolubility of these substitutes in CCl_4 does not cause low results by enclosure of the rubber, as their bromides are formed and dissolved away from the rubber.

Tars are partially dissolved by the acetone and partially by the CCl_4 so that only the insoluble portion would tend to enclose rubber. As far as my experience goes at present, the part insoluble in acetone does not form insoluble bromides to any extent. Vegetable as well as mineral tars have been tried in this connection. It is possible to extract a larger percentage of the tars by a chloroform extraction, but chloroform will extract some rubber even on a well vulcanized compound.

The treatment with toluol is to soften up the rubber well to admit the bromine. Only part of the rubber goes into solution, the amount depending on the degree of vulcanization. The toluol is mostly evaporated off to prevent the formation of too much brom-benzol as recommended by Fendler and Kuhn[1] in their modified Budde method for raw rubber. A higher boiling solvent could probably be used to advantage, but if the boiling point is too high partial destruction of the rubber takes place with charring. The length of brominization is 24 hours as it was found that 6 hours was not sufficient in the case of vulcanized rubber.

---

[1] The use of totuol may be omitted in the case of easily soluble raw rubbers.

[2] Gummi Zeitung 21, No. 20, pg 497.

The same results are obtained with vulcanized compounds whether the bromide is treated with CS_2 or not. Also in the case of washed and dried raw rubbers, no bromine was enclosed in the bromide.

Washing with boiling water is to free the bromide of mineral bromides. This is sometimes a lengthy procedure. Slight amounts of enclosed bromine are probably also washed out.

It is possible that a slight decomposition of the bromide is caused by washing with hot water but the error is small. The conditions are not the same as brominizing in hot water as in Hübener's method as no excess bromine is present. No more bromine can be absorbed. The tendency is to give slightly low results. On the other hand all of the mineral bromides found are not completely washed out due to enclosure in the rubber bromide with the result that they are compensating errors.

To test the magnitude of the latter error litharge was brominized by the method and the bromine obtained calculated as rubber. As 30% litharge on the rubber is about the maximum used, the greatest error is approximately 0.5%. When the litharge is mixed with rubber, the formation of lead bromide is lessened although washing it out is more difficult.

The decomposition of the bromide with HNO_3 had to be abandoned due to uncertain losses of bromine which gave low results which could not be accurately duplicated. The fusion mixture recommended was then tried and has given satisfaction for the last two years. Spence and Gallety[1] have since published results of the determination of bromine in the bromide of raw rubber by a variety of mixtures and have come to the conclusion that Na_2CO_3 alone gave sufficiently accurate results for commercial work. However, they determined the bromine gravimetrically and as there is no difficulty with the mixture recommended when the bromine is titrated, the prodecure has not been changed. No loss of bromine was obtained by maintaining the fusion for 20 minutes when tested on C.P.K. Br. The results were % K Br found $\frac{99{\cdot}87}{100{\cdot}00}$.

---

[1] Gummi Zeitung 21, No. 40, pg 1205.

If it is desired to determine the sulphur in the bromide, the insolubility of the bromide containing sulphur in all ordinary solvents forces us to determine the sulphur by difference which is neither an accurate nor always an easy procedure. However, such an additional amount of work would be justifiable only where it would be necessary to get an accurate determination of the rubber. A definite factor may be assumed for one class of compounds but the same factor could not hold for all classes. A larger factor would be required for cheap compounds.

The determination for rubber without any correction for sulphur is perfectly applicable to specification work. It only necessitates a lower limit for the rubber so determined than for that where a sulphur correction would be applied. In this way a compound which is over-vulcanized is penalized and a premium put on an under-vulcanized compound. The latter can be prevented by requiring sufficiently high physical tests, but the penalty on over cured goods is a good point as such goods can easily meet the physical tests and their bad effects are not apparent until after the goods have been in use for some time.

An attempt has been made to determine the sulphur in the bromide simply so as to make this correction but so far without success. In a pure rubber compound where the rubber is easily dissolved at a low temperature, the sulphur in the mineral matter can be determined and from the other necessary sulphur determinations, the sulphur in the rubber can be approximated; but when the rubber is partially insoluble in all known rubber solvents, this is not possible and the bromides of such rubbers have the same solubility characteristics as the rubber itself. This insolubility is characteristic of high sulphured rubbers and especially of reclaimed rubbers.

---

[1] Le Caoutchouc et la Guttapercha 88, pg 5313.

Even with a 30% Para compound properly vulcanized, with no reclaimed rubber present, part of the bromide is insoluble. If this insolubility depended on the size of the rubber molecule and not on the amount of sulphur present, so that the sulphur in the dissolved portion would be in the same proportion to the bromide dissolved as that remaining undissolved, then the determination of the sulphur and rubber in the dissolved portion would give the ratio necessary for the correction for all the rubber. If, however, the insolubility depends on the varying amount of sulphur in the bromide or if the bromide decomposes no such calculation could be made.

The bromides of pure Vulcanized Para compounds were prepared and treated with cold chloroform and allowed to stand for a day or two to dissolve. The solution was filtered, washed with a little chloroform and absolute alcohol added to precipitate the dissolved bromide and finally the filtrate evaporated in vacua without heat to secure the little bromide which did not precipitate. The temperature during evaporation was much lower than that of the room due to the absorption of heat during the evaporation of the chloroform. Sulphur was determined on the residue by fusion with Na_2O_2 and K_2CO_3 and bromine by the fusion method given above. The sulphur and bromine in the undissolved bromide were determined by the same methods and a ratio of sulphur to rubber calculated from the bromine determined for both dissolved and undissolved portions. The sum of the sulphur and the bromine in these two portions should equal the total sulphur and bromine in the acetone extracted brominized rubber if no decomposition has taken place.

The solution of the bromide in cold chloroform was tried because other experiments on extracting the bromide with hot chloroform or hot carbon bisulphide showed a decomposition of the bromide. It was thought that the lower temperature would prevent this decomposition. However, in all cases, the bromine found was much less than that found in the untreated bromide. There was generally a slight loss of sulphur but not sufficient to account for the loss of bromine as S_2Br_2 as suggested by Caspari[1] in his work on the brominization of rubber vulcanized with varying amounts of sulphur. Under the conditions here tried part of the bromine must be lost as bromine or hydrobromic acid. This shows the ease with which the bromide decomposes and prevented me from obtaining any reliable ratio of sulphur to bromide in the dissolved and undissolved bromide. The results cannot be explained by absorbed bromine as then high results would be obtained with the original bromide and treatment with carbon bisulphide and precipitation with petroleum ether would show a corresponding loss of bromine which we have never found to be the case. It is my intention to make further attempts to determine the sulphur in the bromide in rubber compounds by decomposition of the bromide which will not affect the mineral matter which may be present.

In Table II will be found a few results by the procedure given.

The result of about 93% pure rubber in washed and dried Para is about correct when the other impurities, like protein, ash and a little oxidized rubber are taken into consideration as well as the resins. Considering the increased care in the production of Ceylon, it is not surprising that it should run higher in pure rubber content.

The result of about 26.5% for a 30.6% Para compound is also about right when no sulphur correction is applied. If the sulphur combined with the rubber is about 1%, the correction amounts to 2.12%, making the total rubber 28.6%. Expecting to find only 93% of the Para added to the compound by this method, we have 93% x 30.6 = 28.4%.

Result No. 6 shows the effect of oxidation. The sample after acetone extraction was allowed to remain in an envelope for a few months before brominizing. On an unextracted sample the speed of oxidation is less, but the method will not show oxidized rubber in any case. It cannot be expected that the method will show the amount of rubber put into a compound if it has become oxidized before analysis. It will show the amount of

---

[1] Le Caoutchouc et la Guttapercha 88, pg 5313.

TABLE II

No.	Rubber	Composition	% Act. Ext.	%Pure Rubber by Bromide	Remarks
1	Upriver Fine Para	Washed and dried	2.71	92.54	
			2.60	92.90	
				92.92	
				93.16	
2	Smoked Ceylon....	Washed and vacuum dried.....		94.61	
				94.66	
				94.80	Br. determined gravimetrically
				94.77	
3	30% Para.........	30.6% Para.....	2.97	26.60	Free Sulphur deter'd as 0.19 0.17
		1.28 Paraffine...	3.07	26.59	
		7.5 Leads......			
		Zinc & Whiting .			
		1.75% Sulphur .			
4	30% Para.........	Same as (3)—another lot.		26.36	
				26.46	
5	30% Para	Same as (3) except that mineral ingred. are different..........	2.24	26.42	
			2.23	26.41	
				26.69	Fusion in Nickel Crucible.
				26.55	
6	30% Para.........	30.4% Para	3.04	23.50	Acetone extracted samples were oxidized before brominizing
			2.91	23.39	
7	30% Para.........	30.2% Para, Whiting & Zinc, No Litharge nor Red Lead	1.89	25.97	Free Sulphur deter'd 0.74 0.69
			1.75	25.84	
		1.74% Sulphur			
8	Reclaimed Rubber Compound......	14% Rubber from Reclaimed 10.7 % Tar, Litharge, Zinc, Whiting, Paraffine and Sulphur	14.57	13.01	Rubber in Reclaimed deter'd by bromide method before compounding
			14.65	12.30	

pure rubber at that time only. It is not, therefore, surprising that the method will not check with the difference method when applied to old samples. This case also comes into consideration in the case of reclaimed rubbers. Reclaimed rubbers generally contain a large proportion of oxidized rubber as well as their regular amount of sulphurized rubber. They will, therefore, give much lower results by this method than those by any ordinary difference method. This is, however, no disadvantage, but rather an advantage. The method gives the amount of rubber available for revulcanization and not the sum of the available rubber and all its various oxidized and sulphurized products. How much lower the results by this method will fall below the difference method depends on the reclaimed rubber and its treatment in storage.

If advantage is taken of the fact that no oxidized rubber is found, this method can be used for a comparative life test. If samples are submitted to standard conditions and the rubber determined before and after, the results will show the amount of oxidation that has occurred. If the standard conditions taken are not severe, the oxidation is slow, while if standard conditions are taken which are conducive to oxidation the action is faster and the results show it. If various compounds are subjected to these same standard conditions, an idea of the relative resistance to oxidation shown by the different compounds can be obtained. Now if these standard conditions are so taken as to approximate the conditions that the goods will meet in service, then this test may be used as a sort of "life test." Such standard conditions are not given here because they should be different for the various uses to which the goods are to be put. This is the main reason why a general "life test" for all classes of goods cannot be devised. The reason why any "life test" is difficult to secure is that in trying to make the standard conditions such that the time consumed in the test is small, the exact conditions that the goods will meet in service are not secured, but some of the conditions are changed more than others.

This method has been applied to reclaimed rubbers as well as compounds. No analyses are given of reclaimed rubbers because their exact composition is not known.

Table III gives some results which give a more complete analysis of a compound with some results on the treatment of the bromide with chloroform.

TABLE III

Compound	30.8% Fine Para 46.1% Whiting 12.8% Zinc 7.7% Litharge .96% Paraffine 1.60% Sulphur

% Moisture	0.95 0.90
% Acetone Extract	1.60 1.72
% Free Sulphur	0.10 0.11
% Paraffine	1.03 1.12
% Para Rubber by Bromide	26.51 26.53
% Pure Rubber by Bromide in Bromide extracted twice with cold $CHCl_3$ and $CHCl_3$ evaporated under vacuum	13.07 15.46
% Pure Rubber by Bromide in residue from above extraction	8.84 7.51
% Pure Rubber—Sum of last two	21.91 22.97
% Sulphur in Bromide extracted	0.46 0.36
% Sulphur in Residue	0.59 0.65
% Sulphur—Sum of last two	1.05 1.01
% Rubber—Correction for Sulphur found in Bromide	2.24 2.15
% Total Rubber	28.75 28.68
% Total Rubber Calculated 93% x 30.8	28.64

Table IV gives an example of the analysis of an unknown compound with a comparison with the rubber determined by difference. How accurately the result by the bromide method checks with the by difference depends largely on what percentage of rubber can be obtained from the raw rubber used in the compound.

TABLE IV

Unknown Compound

% Acetone Extract	4.80
	4.82
% Free Sulphur	0.57
	0.62
% Paraffine	0.00
% Saponifiable Resins (by difference)	1.48
	1.44
% Unsaponifiable Resins	2.75
	2.76
% Chloroform Extract	0.59
	0.63
% Alcoholic Potash Extract	.93
	1.00
% Ash	44.89
	44.81
% Mineral Matter by solution method	45.26
	45.33
% Total Sulphur	3.14
	3.10
% Sulphur in Ash	1.55
	1.66
% Sulphur in Mineral Matter	1.59
	1.65
% Sulphur in Rubber by difference	0.90
% Pure Rubber by Bromide	42.93
	43.22
	42.96
% Rubber by Sulphur correction	1.91
% Pure Rubber Total	44.95
% Rubber (calc. 90% on Raw Rubber)	49.94
% Resins	4.22
% Rubber added to compound	54.16
% Rubber added to compound calc. from Ash determination	53.64
% Rubber added to compound calc. from Mineral Matter determination	53.20

In this case the rubber was not Para and it has been assumed that 90% pure rubber would have been obtained. This is no doubt high. The resins in this compound figure 7.82% on the rubber and the unsaponifiable resins are 65% of the total resins. The results by the two methods would disagree decidedly if there happened to be organic matter in the compound which had about the same solubility characteristics as rubber.

TRAVAIL DE L'ACETATE DE CELLULOSE

L. Clement and C. Riviere

Paris, France

Etat Actuel de L'Industrie

L'industrie de l'acétate de cellulose est toute récente et bien que beaucoup de techniciens de l'industrie du celluloïd aient reconnu que les produits obtenus avec l'acétate de cellulose soient aussi beaux que ceux obtenus avec les nitro-celluloses les plus pures, l'avantage de l'ininflammabilité n'a pas décidé les fabriques de celluloïd à travailler exclusivement avec le nouvel éther cellulosique.

La question du prix de la matière première n'est pas étrangère à cet état de choses. Le prix de revient de l'acétate de cellulose est deux fois plus élevé que le prix de revient de la nitrocellulose; vendre au même prix des masses à base d'acétate de cellulose ou à base de nitrocellulose est une chose impossible à réaliser. Mais si l'on ajoute aux frais de fabrication de la matière brute, les frais de façonnage pour la production de peignes et autres objets, l'augmentation du prix de revient total de l'objet en acétate de cellulose sur l'objet analogue en celluloïd n'est plus que de 10 pourcent. L'élévation du prix de vente des objets actuels en celluloïd n'est nullement un obstacle à leur vente et le consommateur averti de la nature de l'objet qu'il achète n'hésitera nullement devant le nouveau prix.

Disons aussi que l'acétate de cellulose n'a pas toujours été ce qu'il est maintenant, et même à l'heure actuelle il est nécessaire de faire un choix judicieux parmi les produits proposés.

Actuellement les fabricants de celluloïd attendent la demande du consommateur. C'est seulement à sa demande qu'ils livreront un produit dont ils connaissent l'excellente qualité et tous les avantages.

La production de l'acétate de cellulose s'est élevée pour l'Europe en l'année 1911 à environ 100.000 Kgs. Cette quantité a été fournie exclusivement par l'Allemagne.

Les grandes Sociétés qui livrent actuellement ce produit sont:

La Société BAYER (Elferfeld)
L'Actien Gesellschaft für Anilin Fabrikation (Greppin, Berlin)
La Verein für Chemische Industrie (Mombach)

FABRICATION DE LA MASSE PLASTIQUE

On a proposé bien des méthodes de travail de l'acétylcellulose, nous allons en exposer une dans ses grandes lignes. Elle s'écarte peu du travail habituel de la nitrocellulose et elle a fait ses preuves dans un grand nombre d'usines et notamment en France.

COMPOSITION DE LA MASSE PLASTIQUE

Une masse plastique à base d'acétate de cellulose se compose de deux corps: l'acétate de cellulose et le "plastifiant" ou "solvant solide."

L'union intime de ces deux corps et la production des masses brutes à base d'acétate de cellulose (feuilles et joncs) s'opère par l'intermédiaire d'un solvant liquide volatil formé par un mélange de tétrachloréthane et d'alcool.

ACETATE DE CELLULOSE

L'acétate de cellulose se présente sous différents aspects physiques qu dépendent de son mode de préparation.

Il conserve la forme de la fibre de coton initiale s'il a été obtenu par les méthodes dites d'insolubilisation. Au contraire s'il a été obtenu par les méthodes dites de dissolution, il se présente sous une forme tantôt dure, cornée et légèrement jaune, tantôt sous une forme spongieuse, friable et d'un très beau blanc.

Ces formes, dure ou friable, caractérisent chacune un état de polymérisation de la molécule et ne dépendent nullement de la nature du liquide précipitant que l'on a employé pour séparer l'acétate de sa dissolution.

Il y a des acétates de cellulose comme il y a des nitrocelluloses; mais non seulement le pourcentage d'acide acétique est variable avec un même procédé de fabrication mais encore le degré de polymérisation de l'acétate de cellulose c'est-à-dire la valeur de l'exposant n de la formule

$$[(CH^3CO^2)^3C^cH^fO^2]^n$$

est extrêmement variable.

Par l'acide sulfurique comme agent catalytique et sous précautions particulières la formule à laquelle on est arrivé dès le début des travaux sur cette question est celle du triacétate $(CH^3CO^2)^3C^cH^fO^2$, mais actuellement grâce aux moyens de condensation moins énergiques la formule est au contraire $[(CH^3CO^2)^3 C^cH^fO^2)]^n$.

Les propriétés colloïdales des solutions d'acétate de cellulose sont en effet très différentes suivant la valeur de l'exposant n.

Ces propriétés colloïdales sont liées par certaines lois aux propriétés mécaniques des produits fabriqués.

Les solubilités au contraire dépendent uniquement de la composition centésimale et non pas du degré de polymérisation.

C'est ainsi qu'il existe deux grandes classes d'acétates de cellulose de composition centésimale voisine mais caractéristique de chaque classe. Ce sont:

1° Les acétates de cellulose solubles seulement dans le chloroforme, le tétrachloréthane, la di ou l'épichlorhydrine.

2° Les acétates de cellulose solubles dans les solvants précédents et qui en plus sont solubles dans l'acétone, les acétates de méthyle et d'éthyle.

Dans la classe des acétates de cellulose non solubles dans l'acétone le degré de polymérisation est cependant marqué par la réaction suivante: les acétates correspondants à un état de polymérisation élevé ne sont solubles dans le chloroforme et le tétrachloréthane qu'avec addition à ces solvants de 10% d'alcool méthylique.

L'acétate de cellulose n'est pas toujours un corps stable, cela tient uniquement à ce que certains agents de condensation employés exercent en fin de réaction une action de saponification, il se fait ensuite lentement une rétrogradation vers des états inférieurs plus stables.

La densité de l'acétate de cellulose est environ de 1, 2.

L'acétate de cellulose étant un corps organique n'est pas incombustible. Il n'est pas non plus rigoureusement ininflammable; mis en contact avec un corps déjà enflammé il brûle avec une petite flamme courte en donnant des produits fusibles qui opèrent son auto-extinction.

La température de décomposition est vers 210°.

Cette décomposition est exothermique mais les gaz produits par la décomposition sont en grande partie composés d'acide carbonique.

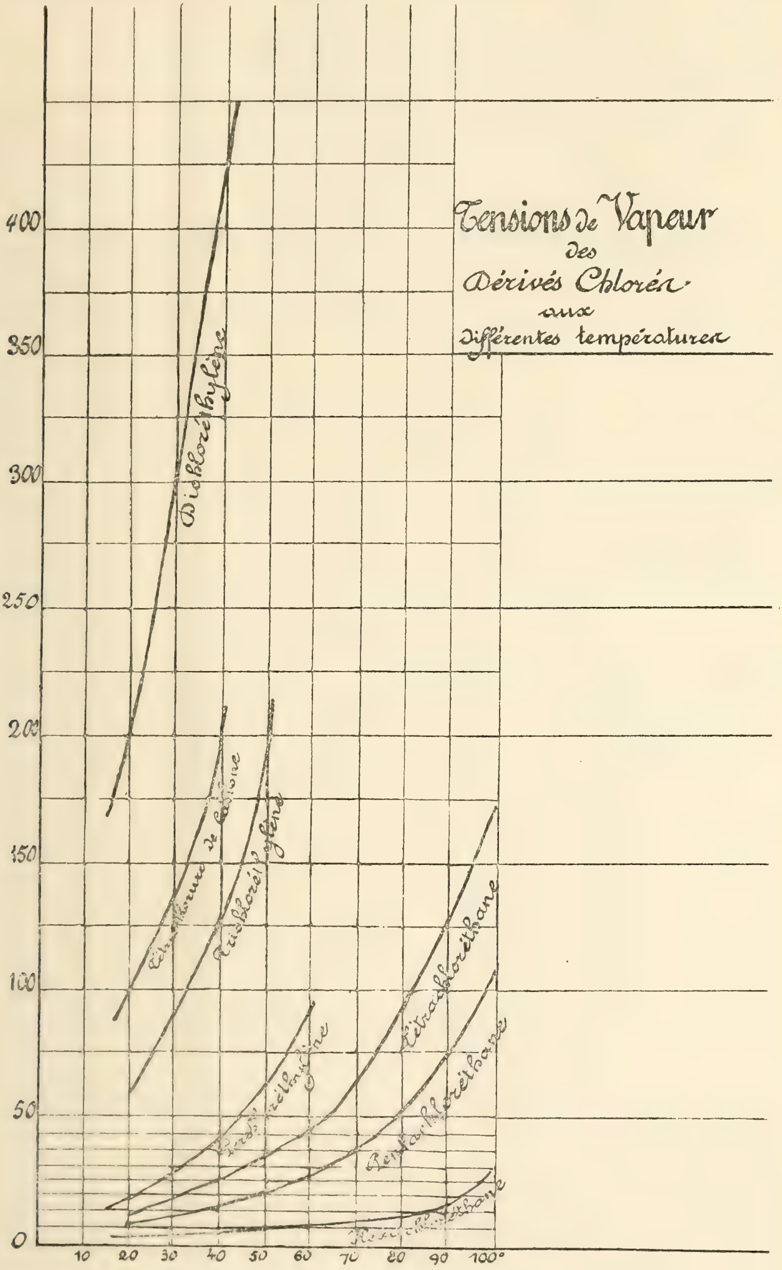
L'acétate de cellulose est lui-même une masse plastique, c'est-à-dire que sous l'action de la chaleur et de la pression, il peut se souder, s'agglomérer à lui-même par l'intermédiaire d'un solvant volatil en faible quantité. On peut faire des plaques, des blocs d'acétate de cellulose pur comme on en fait de nitrocellulose pure; mais les qualités de souplesse, d'élasticité, de ténacité ne s'acquièrent que par l'adjonction d'un autre corps dont le rôle est identique à celui du camphre dans le celluloïd: c'est ce qui fait l'analogie des deux éthers si frappante à divers points de vue.

TÉTRACHLORÉTHANE

Le tétrachloréthane est un liquide lourd d'une densité de 1,600, son odeur est caractéristique et peu désagréable bien que ses vapeurs laissent un goût sucré dans la bouche rappelant les vapeurs de chloroforme.

Son point d'ébullition est élevé (144°) mais sa tension de vapeur à la température ordinaire est très importante; aussi l'évaporation de ce solvant est-elle rapide, à la température de 20°C la tension de vapeur est déjà de 11 millimètres de mercure. Sa chaleur spécifique est de 0.227 et la chaleur de vaporisation calculée est de 52.8 calories, le point de congélation est de–30°.

Sous l'action de la lumière principalement il tend à devenir acide par suite de la formation d'acide chlorhydrique mais cette transformation est lente. On peut remédier à la formation d'acide chlorhydrique par lavage du tétrachloréthane par une solution faible de carbonate de soude. Il est très peu soluble dans l'eau. On lui attribue bien à tort des propriétés anesthésiques. De nombreux industriels emploient maintenant le tétrachloréthane sans que la moindre indisposition se produise dans leur personnel.


Tensions de Vapeur
des
Dérivés Chlorés
aux
différentes températures
400
350
300
250
200
150
100
50
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100°
Dichloréthylène
Tétrachlorure de Carbone
Trichloréthylène
Perchloréthylène
Tétrachloréthane
Pentachloréthane
Hexachloréthane

Les vapeurs de bien d'autres corps sont plus dangereuses encore, nous citerons: l'alcool, l'acétone et la benzine.

Comme toujours, il est utile de ventiler les ateliers où doivent se dégager des vapeurs abondantes de ce solvant.

ALCOOL METHYLIQUE

L'alcool méthylique dont les propriétés sont bien connues doit être pur et d'un titre alcoométrique de 99°.

Si l'on employait l'alcool éthylique, celui-ci devrait avoir au moins un titre alcoométrique de 97°.

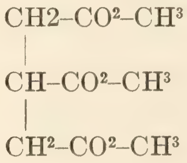
SOLVANT SOLIDE OU PLASTIFIANT

On donne le nom de solvant solide ou de plastifiant à tout composé qui dissout l'acétate de cellulose en donnant une masse solide élastique tout en conservant à l'acétate de cellulose ses qualités de ténacité et de dureté.

Pratiquement le solvant solide ou plastifiant se compose d'un mélange de deux corps: l'un qui est un véritable plastifiant, l'autre qui est un ignifugeant et qui n'intervient que pour assurer l'ininflammabilité absolue.

Comme plastifiant proprement dit un des corps très employés est la triacétine.

La triacétine est l'éther acétique de la glycérine



$$\begin{array}{l} CH2\text{–}CO^2\text{–}CH^3 \\ | \\ CH\text{–}CO^2\text{–}CH^3 \\ | \\ CH^2\text{–}CO^2\text{–}CH^3 \end{array}$$

de point d'ébullition très élevé. Il est peu soluble dans l'eau.

Comme ignifugeant on emploie de préférence les éthers phosphoriques du phénol: triphénylphosphate ou tricrésylphosphate.

Le triphénylphosphate $PO=(OC^6H^5)^3$ est un corps solide de point de fusion très bas $F=48$ à 50^0. il bout à 245° sous 11 mm. Hg.

Le tricrésylphosphate est un corps liquide qui bout également dans le vide à plus de 200°.

Tous les deux sont insolubles dans l'eau.

La proportion d'éther phénolique employé est variable suivant le degré de combustibilité de l'acétate de cellulose que l'on veut réaliser.

MOUILLAGE

L'acétate de cellulose réduit en poudre très fine est introduit dans des boîtes à mouillage. On le mélange au tétrachloréthane et au plastifiant et l'on brasse énergiquement.

Les quantités employées sont:

Acétate de cellulose	100 kgs
Tétrachloréthane	300 kgs
Alcool méthylique	30 kgs
Plastifiant	25 kgs

Les boîtes sont en bois doublées intérieurement de tôle galvanisée et munies de couvercles, leur forme est trapézoïdale elles contiennent environ 500 litres.

Le mélange intime achevé on referme le couvercle et on laisse macérer de 48 à 60 heures.

Jusqu'ici on a surtout travaillé au pétrin-mélangeur car souvent l'état physique de l'acétate fait que la pénétration du solvant à l'intérieur de certaines masses dures d'acétate de cellulose est assez longue.

Par l'emploi exclusif du pétrin-mélangeur on diminue la quantité de tétrachloréthane ainsi que la durée de travail. En chauffant la masse vers 70° il faut pour obtenir une masse homogène 5 à 6 heures. Ce temps est variable avec l'état physique de l'acetate employé. Même avec l'emploi de boîtes à mouillage il est préférable d'achever l'opération dans un malaxeur chauffé.

Il ne faut pas s'étonner de la quantité assez grande de tétrachloréthane employé quand on compare ces proportions aux proportions relatives de nitrocellulose et d'alcool.

Dans un même solvant les acétycelluloses ont une viscosité plus grande que les nitrocelluloses employées dans l'industrie du celluloïd et dont le chiffre d'azote est de 11% en moyenne. Le tétrachloréthane est un corps d'une grande viscosité par rapport aux liquides légers comme l'alcool, volumétriquement la quantité de tétrachloréthane n'est guère plus grande que la quantité d'alcool employée pour le mouillage des nitrocelluloses.

Finalement on doit obtenir une masse se présentant sous forme d'un collodion extrêmement épais, sans le moindre grain.

LAMINAGE

A ce moment seulement on procède au laminage, qui a pour but non pas d'achever la dissolution mais d'amener la pâte à l'état de dureté nécessaire pour la suite du travail.

Des boîtes à mouillage on détache les blocs formés que l'on découpe au couteau et l'on place les gros morceaux entre les rouleaux des lamineirs.

Le laminoir est le laminoir ordinaire, composé de deux cylindres horizontaux, de 40 centimètres de diamètre, dont l'écartement peut être règlé et qui sont animés d'un mouvement de rotation de sens contraire. Le mouvement de rotation doit être de 15 tours environ par minute. Les cylindres sont chauffés par la vapeur entre 65 et 70°; l'écartement doit être de 15 à 20 mm.

Pour 100 kgs d'acétate de cellulose il faut 8 heures de laminage.

On doit arriver à une pâte molle, sans quoi la soudure des galettes se ferait mal à la presse à bloc.

Les couleurs sont incorporées en solution dans l'alcool méthylique en ayant soin d'employer de faibles quantités d'alcool par rapport à la quantité de tétrachloréthane employé; ne pas dépasser 1% du poids du tétrachloréthane.

On lamine finalement en plaques épaisses de 3 cm. environ que l'on découpe à la dimension du coffre de la presse à bloc.

L'écailline se réussit très bien au laminoir par mélange de 2 pâtes, l'une blanche, l'autre teintée en rouge brun.

PRESSAGE

La formation de blocs exige seulement une température plus haute et une pression plus forte que pour le celluloïd.

En effet, la température à laquelle l'acétate de cellulose commence à se souder à lui-même par pression est plus élevée que pour la nitrocellulose.

La formation des blocs se fait à la presse hydraulique; celle-ci est chauffée à la vapeur pour atteindre au moins 90°. On commence à basse pression (50 kgs) à une température de 65° pendant 1 heure 1-2 à 2 heures, puis on élève la température à 90° en même temps que la pression passe à 200 kgs par cm^2.

Il faut environ 8 heures pour souder intimement toutes les parties du bloc.

On refroidit ensuite la presse par circulation d'eau froide et on achève le refroidissement du bloc en l'enlevant de la presse et le plongeant dans l'eau froide.

La formation de soufflures est moins à craindre que lors de l'emploi de l'alcool.

COUPAGE

On utilise une raboteuse. Il faut couper à une épaisseur plus forte car il y a une forte proportion de solvant de telle sorte que le retrait est plus condisérable.

On découpe à la raboteuse soit des feuilles, soit des joncs.

SECHAGE

Le séchage a pour but l'élimination de toute trace de tétrachloréthane; il doit être poussé jusqu'à disparition de toute odeur et c'est un point facile à atteindre.

Les séchoirs doivent être chauffés par des radiateurs à vapeur disposés le long des murs du séchoir.

Un ventilateur refoule l'air pris au dehors et un second ventilateur évacue l'air chargé de vapeurs de tétrachloréthane.

La température du séchoir doit être de 40°; on compte environ 24 heures de séchage par dixième de millimètre d'épaisseur des plaques.

Pour les joncs et les très fortes épaisseurs il est préférable de laisser sécher sur claies dans un séchoir non chauffé pour éviter des déformations trop fortes des surfaces.

REDRESSAGE ET POLISSAGE

Les feuilles après séchage sont redressées à la presse hydraulique sous l'action d'une pression de 150 kgs par cm^2, à la température de 90°.

Le polissage s'obtient par l'emploi d'une pression de 500 kgs.

Fabrication des Tubes

Elle se fait dans les mêmes conditions qu'avec le celluloïd par l'emploi de la stuffing.

Recuperation des vapeurs

Le tétrachloréthane est un corps dont les vapeurs sont facilement récupérables.

C'est surtout dans le travail au malaxeur et au laminoir que la production des vapeurs est la plus grande. Cette récupération, par aspiration puis par compression et refroidissement de l'air chargé des vapeurs de tétrachloréthane, assurerait une importante diminution du prix de revient.

Façonnage de la Masse Plastique

La masse plastique brute se présente donc sous forme de feuilles, de joncs ou de tubes. Ces formes se prêtent à une infinité de transformations grâce à la remarquable qualité: la plasticité.

Cette plasticité n'a lieu que si l'on porte la masse à base d'acétate de cellulose à une température d'au moins 90°. C'est pourquoi le travail à l'eau chaude est rendu un peu plus difficile, il est préférable quand on le peut d'y substituer le travail avec des tables chauffantes.

Les opérations du façonnage sont les suivantes:

Sciage

Découpage

Travail à chaud, soit avec des moules, soit avec des tables chauffantes, soit avec les presses à estamper, à découper, à border, à incruster.

Polissage

Vernissage

Ornementation

On a toujours considéré le travail à froid des feuilles d'acétate de cellulose comme une chose extrêmement difficile. On obtenait autrefois par estampage à la température ordinaire des reproductions dont les bords étaient fendillés; cette observation n'est plus fondée aujourd'hui, on peut donner aux masses d'acétate de cellulose une plasticité extrême.

En feuilles minces, pour les fleurs artificielles par exemple, le gaufrage, le découpage des pétales, des feuilles avec leurs nervures est obtenu par façonnage à froid. Ce fait montre jusqu'à quel point on est arrivé à faire de l'acétate de cellulose des produits réellement plastiques.

ANNEXE

A titre documentaire nous annexons au présent rapport divers échantillons d'objets à base d'acétate de cellulose qui montrent l'état actuel de cette industrie.

1 échantillon de pellicule mince transparente.
1 échantillon de film cinématographique émulsionné.
1 échantillon de film cinématographique avec images.
1 peigne droit non teinté.
1 peigne courbe non teinté.
1 peigne courbe imitation écaille.
1 barrette imitation écaille.
1 épingle non teintée.
1 manche de canne.
Fleurs artificielles.

ON THE RELATIONSHIP BETWEEN THE AMOUNT OF RESINS AND THE VISCOSITY OF RUBBER SOLUTIONS

By J. G. Fol
Delft, Netherlands

When making solutions of Castilloa plantation rubber I was struck by the fact, that the degree of viscosity of the solution gives us valuable comparative information about the amount of resins in the different samples. A low viscosity indicated generally a high percentage of resins, an indication which was confirmed by direct estimation of the latter.

This correlation between the viscosity of the solution and its resin contents can be explained as due to one or perhaps both of the following reasons: 1° the resins decrease the viscosity of the rubber; 2° the rubber molecules themselves show a low viscosity, if the rubber contains a large amount of resinous material.

In order to get more exact data as to the relationship above mentioned the amount of resin and the viscosity of 13 Castilloa plantation rubbers were determined.

The amount of resin was ascertained by extraction with acetone in a Soxhlet apparatus for ten hours.

The viscosity of the rubber was determined from solutions of different concentrations, viz. 0.25, 0.5 and 1%, in the Ostwald double bulb viscometer, the rate of flow of the solvent, pure benzene, being taken as a unit. The measurements were made at a temperature of 20° C.

The results of these experiments are compiled in table I.

TABLE I

Reference No.	Resins %	Relative viscosity of 0.25% solution	Relative viscosity of 0.50% solution	Relative viscosity of 1.0% solution
1	37.0	2.4	3.5	11.8
2	33.4	2.4	5.0	17.5
3	33.3	2.6	6.3	20.8
4	27.3	2.0	4.0	9.2
5	26.1	3.4	8.7	33.0
6	24.7	2.4	4.1	12.5
7	24.7	3.0	7.0	30.3
8	23.7	3.1	7.8	30.6
9	23.1	3.5	9.0	36.4
10	22.4	3.1	7.5	25.5
11	21.3	3.4	8.7	38.9
12	21.0	3.5	7.6	30.6
13	18.9	3.5	8.3	36.5

From these values it is obvious that a high percentage of resins generally denotes a low viscosity of the solution.

The viscosity depends not only on the amount of resins, but also on other factors, as appears from the figures of Nos. 6 and 7, which show for the same percentage of resins, a marked difference in viscosity. This view is confirmed by the fact that, in some cases, a rubber solution with a higher amount of resins shows an appreciably higher viscosity (cf. Nos. 3 and 4, 5 and 10).

In order to prove experimentally the decreasing effect of the resins Nos. 1, 7 and 13 were extracted with acetone for ten hours. After the extraction the deresinated rubber was dissolved and the viscosity was determined in the usual way.

In extracting the rubber there are two influences, which may effect it and therefore the viscosity of its solutions: 1° the deresination, 2° the effect of heating the rubber by the hot acetone. In order to get results as comparable as possible, part of the rubber was put into a glass tube, which was afterwards sealed. The tube with its contents was put in the extraction apparatus.

In this way the tube was exposed for ten hours to the heat of the acetone, whilst the acetone could not come into contact with the rubber. After heating for ten hours the viscosity was ascertained. The values of the viscosity are given in Table II.

TABLE II

Reference No.	Resins %	Relative viscosity of 0.25% solution	Relative viscosity of 0.50% solution	Relative viscosity of 1.0% solution
1	37.0	2.1	3.9	10.5
	0.0	2.8	6.6	35.0
7	24.7	2.6	6.0	20.7
	0.0	3.5	9.9	50.4
13	18.9	2.4	4.9	18.0
	0.0	2.8	7.5	35.7

The figures obtained, indicate that the presence of the resins causes a decrease of the viscosity of the solutions.

Comparing the figures of Tables I and II it will be noticed that the heating of the rubber by hot acetone, without deresination, caused a considerable decrease in the viscosity of Nos. 7 and 13, while No. 1 was scarcely affected. Moreover it appears, that deresination of Castilloa rubber causes, in some cases, an increase, in other cases a decrease in the viscosity of the original sample. An increase is shown by Nos. 1 and 7, a slight decrease by No. 13.

If we may assume that the degree of viscosity gives a direct indication as to the strength and vulcanizing capacity of the rubber, we may conclude that, in some cases, the quality of Castilloa rubber will be improved by deresination, whilst in others there is no advantage to be derived from this process, which may have even a bad effect due to the heating of the rubber with the solvent.

UEBER DIE BEHANDLUNG DES KAUTSCHUKS AUF PFLANZUNGEN UNTER BESONDERER BERÜCKSICHTIGUNG EIGENER ERFAHRUNGEN

Dr. E. Markwald
Berlin, Germany

Wenngleich die von mir selbst bezüglich der Behandlung des Kautschuks auf Pflanzungen gemachten Erfahrungen im wesentlichen sich auf das beschränken, was ich gelegentlich einer mehrmonatlichen Reise durch Deutsch Ostafrika gesehen habe, so glaube ich mich doch auf Grund eines vieljährigen Studiums dieser Frage berechtigt, Ihnen meine Anschauungen über dieselbe hier zum Vortrag zu bringen. Ist doch das, was in den deutschen Kolonien mit ihrem noch jungen Plantagenbau geschieht wesentlich aufgebaut auf den Erfahrungen, die anderenorts, insbesondere in den englischen Kolonien und zwar vorzugsweise auf Ceylon gemacht sind, das bereits seit mehr als einem Jahrzehnt Plantagenkautschuk in erheblichem Umfange anbaut.

Man könnte glauben, dass die Fehler, die in mangelnder Erkenntnis und infolge unzureichender Erfahrung in den deutschen Kolonien begangen werden, anderenorts bereits überwunden seien. Aber das ist nicht so. Auch in englischen Kolonien hat man wissenschaftliche und praktische Erfahrungen nicht in dem zu erwartendem Umfange sich zu Nutzen gemacht. Lediglich so ist es gekommen, dass auch heute noch der beste Wildkautschuk, der brasilianische Para Hard Cure, dem Plantagen-Kautschuk weit überlegen ist, ja, dass letzterer trotz seines bestechenden Aussehens für Qualitätsware geradezu unverwendbar ist.

Die ersten Anfänge der Kautschuk-Plantagen-Kultur stammen bereits aus dem Jahre 1861, in dem die holländische Forstverwaltung auf Java Fikuspflanzungen in Forstkultur anlegte, die dann besonders im Jahre 1864 eine erhebliche Erweiterung erfuhren. Aber diese Pflanzungen wurden bald wieder vernachlässigt und von dem Beginn einer *regelmässigen* Kultur kann erst vom Jahre 1876 ab die Rede sein. In diesem Jahre sammelte der Engländer Wickham unter grossen Schwierigkeiten, die ihm die Seringueros bereiteten, in Brasilien 70,000 Hevea Samen. Diese wurden nach Kew gesandt und sogleich ausgesät. Nur 3% derselben keimten schnell und stark und wurden im August desselben Jahres dann zum grössten Teil nach Ceylon verschickt. 80% aus dieser Sendung kamen gesund an und wurden ausgepflanzt. Kleinere Mengen gingen nach zahlreichen anderen Ländern der Welt, doch schlug ihre Kultur zum Teil fehl.

Im gleichen Jahre wurden durch den Gärtner Cross junge Kautschuk-Pflanzen in Para und Ceara gesammelt und hauptsächlich für Ceylon gezüchtet. Am besten kamen die Pflanzen, die durch Stecklinge vermehrt wurden, in Ceylon und Westindien voran. 1892 kamen Stecklinge der Hevea zuerst nach deutschen Kolonien, und zwar von Ceylon nach Kamerun.

Die Pflanzungen nahmen zunächst keinen nennesswerten Fortgang, obwohl die Bäume gut gediehen, weil die Ausbeute anfänglich zu gering war und man bezüglich Erntezeit u.s.w. keinerlei Erfahrungen besass. Erst später wurden der Anbau und die Beobachtungen richtig aufgenommen; heute aber geht die Entwicklung stürmisch voran. In Ceylon und Hinterindien, in Java, Sumatra und in den Malay-States und nicht in letzter Linie auch in den deutschen Kolonien sind Plantagen in einemvor wenigen Jahren nach ungeahntem Umfange angelegt. Waren in Ceylon im Jahre 1900 erst ca. 20,000 ertragsfähige Bäume vorhanden, die etwa 1000 acres—den acre zu 40 arbedeckten, so waren im Jahre 1907 bereits 104,000 acres von Europäern und weitere 10,000 acres von Eingeborenen in Kultur genommen.

In den Malay-States betrug die bepflanzte Fläche im Jahre 1896 rund 55,000 acres, während Ende 1910 bereits rund 270,000 acres mit Kautschukbäumen bepflanzt waren. Zu diesen 270,000 acres kommen weitere 86,000 in den Straits Settlements, 47,000 acres in Johore und 20,000 in Kedah, sodass allein für die Vereinigten Malay-Staten die mit Kautschuk bepflanzte Fläche Ende 1910 sich auf rund 423,000 acres stellte.

Die Entwicklung wird begünstigt durch die vorteilhaften

Bedingungen, unter denen das Gouvernement den Pflanzern das Land zur Verfügung stellt. So wird dasselbe in den Malay-States auf Lebenszeit in pacht gegeben und wird von den Pächtern in den ersten Jahren nur 1 Dollar per acre, nach begonnener Ernte, je nach Lage drei bis vier Dollar jährlich Pacht bezahlt.

Es kann einigem Zweifel unterliegen, ob die deutsche Gouvernementsregierung in der berechtigten Absicht, Missbräuche auszuschalten, richtig darin vorgeht, dass sie den Landerwerb für Kautschukpflanzungen erschwert und dass sie vor allem jedwede Erteilung von Landkonzessionen, besonders in Ostafrika, verweigert. Mir scheint, dass die schwierige Lage der Kautschukproduktion gerade in dieser Kolonie mit Nachdruck darauf hinweist, nach der genannten Richtung hin den Pflanzern Erleichterungen zu gewähren.

Lassen Sie mich nun auf die Punkte übergehen, die bei der Anlage und Bildung einer Kautschukpflanzung, sowie bei der Gewinnung, Aufbereitung und Versendung des Kautschuks zu beobachten sind: Da ist es zunächst die Frage der Saatauswahl, die einer sehr sorgfältigen Behandlung bedarf, und der heute in fast keinem Lande die genügende Aufmerksamkeit geschenkt wird. Meist wird wahllos darauf losgepflanzt, und so kommt es, dass zum Erstaunen der Pflanzer auf gleichem Boden, zu gleicher Zeit gepflanzte Bäume, gleichen Stammumfanges, gleichzeitig gezapft, Erträgnisse geben, die um das 10 fache des Ernteergebnisses differieren, eine Tatsache, die ausschliesslich auf die Anpflanzung höher und minderwertiger Sorten zurückgeführt werden kann.

Ueber die Pflanzzeit lassen sich allgemeine Angaben nicht machen. Sie ist verschieden, je nach der angepflanzten Kautschuksorte und nach den klimatischen Verhältnissen des betreffenden Landstriches. Sie muss jedoch unbedingt den jeweils vorhandenen Bedingungen angepasst werden. In Ostafrika sind die Manihot Bäume auf jeden Fall in der kleinen Regenzeit, nicht, wie es bisher meist geschah, in der grossen Regenzeit, zu pflanzen, da nur die in dieser Zeit angelegten Pflanzungen zur Aufzucht gerader und spätverästelnder Bäume sich eignen, während bei der heute fast allgemein verbreiteten Pflanzzeit krumme und schiefe, früh verästelnde Bäume gezüchtet werden.

Die Annahme, starkverzweigte Bäume gäben höhere Ausbeuten, ist falsch. Es müssen im Gegenteil die Zapfkosten bei den niedrig verästelnden Bäumen um mindestens 30% höher veranschlagt werden, und die Zapfresultate werden um so ungünstiger, je stärker die Verzweigung ist. Es erscheint daher unbedingt wünschenswert für die nach der Lewa-Methode auszuführenden Zapfungen über Bäume zu verfügen, die eine Stammhöhe von ca. 2 m besitzen.

Ein Zapfen nach irgend einer anderen Methode ist bei stark verzweigten Bäumen überhaupt ausgeschlossen.

Zu erwähnen ist, dass in Gegenden, in denen die kleine Regenzeit häufiger ausbleibt, als Notbehelf auch in der grossen Regenzeit gepflanzt werden kann. Die Pflanzen müssen dann nachträglich gekappt werden, was ohne Nachteil für das Wachstum der Bäume geschehen kann.

Eine sehr wichtige Frage ist die der richtigen Pflanzweite. Hier kann wohl gesagt werden, dass bei allen Kautschuk-Kulturen die Pflanzweite zunähst zu gering gewählt wurde.—Dieses kommt schon darin zum Ausdruck, dass der Verkaufswert der Pflanzung allgemein nach der Anzahl der auf ihr stehenden Bäume bemessen wurde, woraus in Wechselwirkung das Bestreben sich ergab, die Zahl der gepflanzten Bäume möglichst hoch zu gestalten.

Auf den Hevea Pflanzungen der Malay-States wurde noch vor einigen Jahren meist in Pflanzweite von 12 x 12′ gepflanzt, während die durchchnittliche Pflanzweite heute 17 x 17′ beträgt. Es erscheint zweifelhaft, ob auch diese erhöhte Pflanzweite bereits ausreicht, die günstigsten Ergebnisse zu erzielen. Enge Pflanzweiten hindern den Baum, sich in voller Kraft und zu den grössten Dimensionen zu entwickeln. Sie steigern die Erntekosten, weil eine grössere Zahl von Bäumen gezapft werden muss, um dieselbe Menge an Rohkautschuk zu erhalten. Auch sind dichtstehende Bäume in weit höherem Masse der Uebertragung von Krankheiten ausgesetzt. Ein nachträgliches Ausschlagen von Bäumen ist nur ein Notbehelf, denn jeder verfaulende Stumpf, jede Wurzel und jeder Wurzelteil bildet einen Herd für Schädlinge, kann Termiten beherbergen, etc. Auch ergibt es sich bei gleichmässigem Ausschlagen nicht selten, dass gerade die kräftigsten Bäume gekappt werden müssen, während die schwächeren stehen bleiben. Beim Ausschlagen unter dem Gesichtspunkte, möglichst starke Bäume zu züchten aber nehmen die Pflanzungen ein sehr unregelmässiges Aussehen an. Gegenüber den verschiedenen Nachteilen der engen Pflanzweite kann mit scheinbarer Berechtigung als ein Vorteil derselben nur geltend gemacht werden, dass die bei geringerer Pflanzweite eintretende frühere Beschattung dem Aufkommen des Unkrautes ein grösseres Hindernis bietet.

Wie erheblich die Erträgnisse durch die Vergrösserung der Pflanzweite gesteigert werden können, dafür sei als Beispiel die Tatsache genannt, dass die durchschnittlichen Erträgnisse der Castilloa in Deutsch Neu Guinea von 30 auf 260 gr pro Baum innerhalb weniger Jahre gesteigert werden konnten.

In Deutsch-Ostafrika fand ich die Manihot-Pflanzungen meist in Pflanzweiten von 2 x 3, 3 x 3, oder 3 x 4 m angelegt, während eine Pflanzweite wenigstens von 5 x 5 m richtig erscheint. Ich fand bei derartig gepflanzten Bäumen im 5. Jahrein 1 m Stammhöhe durchschnittlich einen Stammumfang von 100–120 cm, während enger gepflanzte Bäume unter sonst gleichen Verhältnissen nur einen Stammumfang von 40 bis 50, seltener schon 60 cm hatten. Bezüglich der Erträgnisse kommt das Verhältnis zu Gunsten der weiten Pflanzweite in noch schärferem Masse zum Ausdruck. Es kann auch keinem Zweifel unterliegen, dass der ganze Charakter des Manihot-Baumes eine erhebliche Pflanzweite verlangt, denn die 5 x 5 m gepflanzten Bäume haben das Blätterdach nach 3 Jahren bereits geschlossen. Auch erstrecken die Bäume die Wurzeln nach jeder Seite mehr als 6 m weit.

Gegenüber so erheblichen Vorteilen scheint mir die Windbrüchigkeit der weiter angelegten Pflanzung und die grösseren Reinigungskosten, die dieselbe verlangt, von relativ geringer Bedeutung zu sein.

Die Pflanzung muss so lange, bis das Blätterdach geschlossen ist, wiederholt und gründlich gereinigt werden, da ein Ueberhandnehmen des Unkrautes die Plantagen notwendigerweise in der Entwickelung hemmt.—Zwischenpflanzungen sind nur bei besonders günstigen Bedingungen für die ersten Jahre unschädlich, und es ist wohl darauf zu achten, dass dieselben den Kautschukbäumen nicht zu viel Nahrungsstoff entziehen.

Von wesentlicher Bedeutung ist es, dass der Kautschukbaum nicht vorzeitig angezapft wird. Unter zu frühzeitiger Zapfung leiden die Bäume erheblich, und es ist für den zapfenden Eingeborenen oftmals schwer möglich, beim Zapfen eine Verletzung des Kambiums und des Holzes zu vermeiden. Vor allem aber ist der von zu jungen Bäumen gewonnene Kautschuk nicht ausgereift und oftmals von recht geringer Qualität. Die qualitative Ueberlegenheit des Wildkautschuks ist zum Teil eben darauf zurückzuführen, dass derselbe im Urwald meist von alten, völlig ausgereiften Bäumen gewonnen wird. Es kann die Frage der richtigen Zapfzeit hier nicht im einzelnen besprochen werden; nur soviel sei gesagt, dass Hevea-und Kickxia-Bäume nicht vor dem vierten Jahre gezapft werden sollen, und nicht, bevor der Baum einen bestimmten Umfang, in diesem Falle etwa 40 cm, erreicht hat.

Durch Zapfversuche an einer grossen Zahl Kickxia-Bäume in Westafrika wurden für 5, 6, 7, 8, 9, 10 jährige Bäume eine durchschnittliche jährliche Ausbeute von 85,2 113,6 142,0 255,6 340,6 420,0 gr festgestellt, Kautschukmengen die jeweils aus 210, 240, 300, 540, 720, und 900 ccm Latex erhalten wurden.

Manihot kann unter günstigen Bedingungen etwas früher jedoch nicht vor dem 3. Jahre gezapft werden. Wenn die Bestände, wie es teilweise geschieht, bereits nach 1½ oder 2 Jahren angezapft werden, so ist das entschieden zu verwerfen. Auch empfiehlt es sich, die Manihot-Bäume, die in der Zeit ohne hinerheblich geringere Beträge geben, zu schonen, wenn sie die Blätter abgeworfen haben. Diese natürliche Ruhezeit des Baumes kann in Gegenden, die eine künstliche Bewässerung gestatten, erheblich herabgesetzt werden.—Das Zapfen ist in den frühen Morgenstunden auszuführen, in den Mittagsstunden aber, besonders bei klarem Himmel und Sonnenschein, einzustellen. Während der Regenzeit können Manihotbäume nicht auf Milch gezapft werden.

Die Zahl der Methoden für das Zapfen des Kautschuks ist Legion, sodass nur einzelne Verfahren hier flüchtig erwähnt werden können:

Auf Ceylon werden die Bäume nach dem Grätenschnitt, dem halben oder ganzen Spiralschnitt oder dem V Schnitt gezapft. Beim "V" Schnitt wird man jeden zweiten Tag die Rinde am unteren Teil des Schnittes neu geschält und dadurch neues Austreten des Milchsaftes bewirkt. Beim Grätenschnitt werden zunächst 2, 3 oder 4 vertikale Schnitte gemacht, an denen dann die schrägen Grätenschnitte ausgeführt werden.

Für die Manihotbäume Deutsch Ostafrikas kommt heute trotz aller mit ihr verbundenen Mängel zum Zapfen lediglich die Lewa Methode in Frage, die darinbesteht, dass der Baum zunächst mit einem Koagulationsmittel bestrichen wird, und dass danach mit einem Messer eine Anzahl, ca 1 cm breite Stiche in die Rinde gemacht werden. Die Milch gerinnt alsdann bald nach dem Austritt, und der Kautschuk kann dann mit der Hand oder mit zweckdienlichen Instrumenten abgenommen werden, und je nachdem zu flashen Platten gepresst, oder zu Bällen, etc., aufgerollt werden.

Die Aussichten, den Kautschuk der Manihot-Bäume auch in Deutsch-Ostafrika als Latex zu gewinnen, können zur Zeit als recht günstige bezeichnet werden. Die Frage ist nach qualitativer Richtung hin dadurch gelöst, dass es Dr. Fritz Frank, Berlin, und mir gelungen ist, in einem rationell durchführbaren Verfahren aus Manihotmilch Kautschukprodukte herzustellen, die besser sind, als die besten bisher nach der Lewa-Methode gewonnenen Kautschuke, und die in ihrem Nery selbst erstklassige Parasorten übertreffen.

Die Frage der quantitativen Ausbeute ist mangels geeigneter und genügend alter Bestände noch nicht einwandsfrei gelöst; an Bäumen, die bereits nach der Lewa-Methode gezapft wurden, können andere Zapfmethoden nicht mehr ausgeführt werden.

Für die Konstruktion der Zapfmesser können allgemein gültige Vorschriften nicht gegeben werden. Die Zapfmesser, von denen fast täglich neue Modelle auftauchen, müssen für die verschiedenen Baumarten verschieden konstruiert werden, Grundbedingung jedoch muss sein, dass sie billig und einfach gebaut sind, dass der Zapfer sie leicht und schnell handhaben kann, und, dass bei ihrer Benutzung eine Beschädigung der Bäume vermieden wird.

Die Frage des richtigen Koagulationsmittels kann nicht allgemein, sondern nur von Ort zu Ort entschieden werden. Sie ist natürlich von grösster Bedeutung, insbesondere für die Qualität des erzielbaren Kautschuks. An weitesten verbreitet als Koagulationsmittel auf Pflanzungen, und zwar sowohl für Hevea-als auch für Manihot-Kautschuke dürfte heute die Essigsäure sein, die in 1 bis 2%iger Lösung teils für sich, teils in Verbindung mit anderen Koagulationsmitteln wie insbesondere Karbolsäure, Purub, etc. zur Anwendung gelangt. Diese weitgehende Verwendung der Essigsäure hat keine Berechtigung, da sie ungünstig auf den Kautschuk einwirkt, und den Nerv and die Lebensdauer desselben herabsetzt. Die schädigende Wirkung der Essigsäure, die ihre Einführung wesentlich dem Irrtum verdankt, sie sei das koagulierende Agens in dem Rauche des Massaranduba Holzes und der Urukuri Nüsse, ist die Ursache der Entwertung gerade der scheinbar besten Plantagen-Kautschuke, die, wie sich gezeigt hat, für Qualitäts ware nicht verwendbar sind.

Der ungünstige Einfluss der Essigsäure beruht darauf, das sich bei ihrer Gegenwart Acetate bilden, die bei der Vulkanisationstemperatur sich zersetzen. Er beruht weiter darauf, dass die Essigsäure die Eiweisspaltung einleitet, und dass bei der durch die Säure bewirkten schnellen Koagulation unvollständig koagulierter Latex mitgerissen wird, der dann besonders im gewaschenen und trockenen Produkt, das der notwendigen Schutzwirkung des Wassers ermangelt, als Ursache des Klebrigwerdens anzusehen ist.

Von anderen Säuren, die als Koagulationsmittel zur Anwendung gelangen, sei besonders die schon erwähnte Karbolsäure genannt, ferner Purub (Fluor-wasserstoffsäure) Milchsäure, Zitronen- und Weinsäure in Form des ausgepressten Saftes der betreffenden Früchte etc. Auch Gerbsäure, Tanin und Alaun werden vielfach zur Koagulation benutzt. Von neuerdings verwandten Koagulationsmittel sei das Chlorcalcium erwähnt, dass sich wegen seines niedrigen Preises besonders in Ostafrika eingeführt hat. Die Anwendung ist nicht ganz ohne Bedenken, da die zugeführten Chlorsalze sich auch im gewaschenen Kautschuk vorfinden, und wenn sie in löslicher Form vorhanden sind—unlösliche Oxychloride wurden nicht durchweg gefunden—zur Bildung von

Salzsäure und damit evtl. zu einer erheblichen Schädigung der fertigen Kautschukwaren den Anlass geben können. Eine Koagulation des Latex durch Verdünnen desselbenmit Wasser hat sich nach meinen Erfahrungen für Manihot-Milch nicht bewährt, dagegen ist ein von Dr. Frank und mir für Kickxia Kautschuk angegebenes Koagulationsverfahren, das darin besteht, den Latex in dünnem Strahle in siedendes Wasser einzugiessen, in Westafrika vielfach zur Anwendung gelangt. Ueberhaupt kann die Koagulation der Kautschukmilch durch Zusatz aller Stoffe herbeigeführt werden, die entweder fällend oder aussalzend auf die in Suspension befindlichen festen Bestandteile der Kautschukmilch einwirken. Die Zahl der möglichen Koagulationsmittel ist somit eine sehr grosse, aber der Einfluss auf den gewinnbaren Kautschuk ist sehr verschiedenartig. Es empfiehlt sich dringend, bei Einführung neuer Koagulationsmittel grösste Vorsicht obwalten zu lassen, vor allem aber eine ständige Kontrolle über dieselben inne zuhalten und ihre Wahl niemals, wie es an nicht wenige Orten geschieht, dem Ermessen der Eingebornen zu überlassen.

Die Erkenntnis, dass bestimmte aus dem Boden aufgenommene Salze dem Kautschuk einen ausserordentlichen Nerv zu geben vermögen, hat Dr. Fritz Frank und mich angeregt, Versuche unter dem Gesichtspunkte anzustellen, diese Salze direkt bei der Koagulation dem Kautschuk zuzuführen. Diese Versuche waren von vollem Erfolg begleitet und ist es gelungen, auf diese Weise Kautschuke von einem bisher nicht erreichten Nerv darzustellen.

Eine hoch bedeutsame Ergänzung haben diese Arbeiten durch die Idee eines deutschen Gelehrten gefunden, die es bezweckt, bei der Koagulation die gleichzeitige Ausscheidung der Eiweissstoffe aus der Milch zu verhindern. Diese Eiweisstoffe sind naturgemäss die Ursache unerwünschter Zersetzungserscheinungen, die mit der Zeit sich auf die Kautschuksubstanz übertragen und deren Zerfall bedingen.

Das Verfahren, das von mir und Dr. Frank technisch durchgearbeitet wurde, basiert darauf, die Abscheidung des Kautschuks und seiner Begleitstoffe durch eine doppelte Umsetzung herbeizuführen.

Die Kombination beider eben genannter Verfahren erscheint geeignet, eine völlige Umwälzung auf dem Gebiet der Kautschuk-Koagulation zu bewirken und die Herstellung von Kautschuken zu gestatten, die einerseits allen bisher bekannten an Nerv überlegen sind, die aber andererseits gleichzeitig den aus ihnen hergestellten Kautschukwaren eine bisher unbekannte Haltbarkeit verschaffen.

Bevor ich auf die weitere Behandlung des koagulierten Kautschuks eingehe, möchte ich jedenfalls noch kurz erwähnen, dass die Koagulation am besten in Holzgefässen vorgenommen wird, und dass vor allem Kupfer oder Messinggefässe bei derselben zu vermeiden sind, da Kupfer erfahrungsgemäss ausserordentlich ungünstig auf den Kautschuk einwirkt.

Vor der Versendung wird der Kautschuk im allgemeinen getrocknet. Die diesen Zwecke dienenden Trocken-häuser müssen luftig, kühl and dunkel sein, was sich mit den einfachsten Mitteln überall erreichen lässt.—Man kann beispielsweise für die Herstellung eines Trockenraumes derart verfahren, dass eine Anzahl Holzflöcke von mindestens 5 m Höhe errichtet werden. Diese werden dann am besten mit einem doppelten Dache versehen und zwar entweder einem Gras- oder einem Wellblechdach. Dann wird auf den Seiten Sackleinwand angebracht, die das Licht gut abhält und doch den Luftzug nicht hindert. In den Trockenhäusern ist der Kautschuk nicht zu legen, sondern zu hängen, und zwar in mindestens 1m Entfernung unter dem Dache. Für die Errichtung der Trockenhäuser ist tunlichst ein Platz zu wählen, der schattig gelegen und nicht gerade den Strahlen der Tropensonne ausgesetzt ist. Bei massiven Trockenhäusern ist für Luftzug gut zu sorgen; künstliche Heizung ist zu vermeiden.

Der trockene Kautschuk wird in manchen Ländern, insbesondere in Ostafrika, noch einer Nachbehandlung unterworfen, wesentlich unter dem Gesichtspunkte, auf diesem Wege einheitliche Produkte und damit evtl. Standardqualitäten zu schaffen. Diese Nachbehandlung, die meist in einem Waschen des Kautschuks besteht, ist in hohen Masse bedenklich, insbesondere dann, wenn das Waschen durch Personen erfolgt, die über die Schwierigkeiten desselben im Unklaren sind. Dann wird der Kautschuk, und dieses ganz besonders natürlich, wenn das Waschendurch Einegeborene geschieht, leicht in hohem Masse verdorben,und das Verderben wird ein vollständiges, wenn das gewaschene Produkt dann nachträglich noch erwärmt und darauf zusammengepresst oder gewalzt wird.

Derartig behandelte Ware ist im Gegensatz zu ihrem bisweilen befriedigenden Aussehen gänzlich minderwertig, und wenn dieselbe von dem Händler aus Unkenntnis heute auch relativ gut bezahlt wird, so wird der Fabrikant, der bei Mitverwendung derartiger Produkte einmal einen erheblichen Schaden durch Verderben seiner Waren erlitten hat, Kautschuke gleicher Provenienz nicht mehr verarbeiten, ein Umstand, der geeignet ist, die ganze Landesproduktion zu schädigen und ihren Verkaufswert für lange Zeit herabzusetzen.

Die Verpackung und Versendung des Kautschuks erfolgt zweckmässig in Holzverschlägen oder in gehobelten oder mit Oel resp. Pergamentpapier ausgelegten Holzkosten. Auf keinen Fall soll der Kautschuk in Säcke verpackt werden, da er in diesen im warmen Schiffsraum unter Druck einer erheblichen Zersetzungsgefahr unterliegt.

Nachdem ich so in grossen Zügen die einzelnen Phasen gestreift habe, die der Plantagenkautschuk auf seinem Werdegange vom Pflanzen zum Zapfen, Aufbereiten und Versenden durchwandern muss, bleibt es mir übrig, noch mit einigen kurzen Worten gewisse Fragen zu erwähnen, die mit dem Kautschukplantagenbau in unmittelbarer Berührung stehen, und denen trotz ihrer grossen Bedeutung fast nirgends die erforderliche Aufmerksamkeit geschenkt wurde. Das sind die Fragen der richtigen Auswahl und Vorbereitung des Bodens für die Pflanzung, sowie der Düngung des Bodens.

Es ist nicht angängig, wie es vielfach geschieht, hinauszugehen, irgendwo ohne jedwede Prüfung von Boden und Niederschlagverhältnissen ein Stück Landes zu erwerben, dasselbe durch ein einfaches Niederschlagen und Abbrennen der Bepflanzung zugängig zu machen, und dann ohne jedwede Vorkenntnis darauf los zu pflanzen. Ein solches Vorgehen muss unter normalen Verhältnissen zu Misserfolgen führen. Der Kautschukbaum ist nicht die anspruchslose Pflanze, für die er gemein hin angesehen wird. Er verlangt guten Boden, sorgfältige Pflege und ein Minimum regelmässiger Niederschläge, bei Hevea beispielsweise etwa 2,000 m-m.

Dass diese Vorbedingungen vorhanden sind, sollte auf alle Fälle festgestellt werden. Eine Bodenuntersuchung nach sorgfältig genommener Probe erscheint dringend erforderlich. Ein Roden und Hacken des Bodens ist in hohem Masse wünschenswert. Auch ein Düngen desselben ist erwägenswert. Ist es doch möglich, einerseits so dem Boden und damit der Pflanze Salze zuzuführen, die wie die von meinen Mitarbeitern und mir ausgeführten Versuche ergeben haben, die Qualität des zu erntenden Kautschuks in hohem Masse zu bessern und andererseits die Erträgnisse an Kautschuk sehr erheblich zu steigern vermögen. Diese Steigerung betrug bei im vergangenen Jahre von mir in Deutsch-Ostafrika ausgeführten Versuchen in der ersten Zapfperiode bis zu 85% gegenüber dem Erträgnis auf ungedüngter Strecke.

Die Frage, ob der Plantagenbau bei rationeller Wirtschaft den Gefahren, die ihm seitens des synthetischen Kautschuks, sowie aus einer evtl. Verbilligung des Wildkautschuks drohen, gewachsen sein wird, ist im allgemeinen durchaus zu Gunsten des Plantagen-Kautschuks zu beantworten. Von einer Bedrohung durch den Wildkautschuk kann nicht wohl die Rede sein; weit eher kann davon gesprochen werden, dass in manchen Ländern, so insbesondere in Brasilien die Wildkautschukproduktion durch den Plantagen-Kautschuk gefährdetist. Die brasilianische Regierung hat daher auch mit Recht umfassende gesetzgeberische Massregeln in die Wege geleitet, die Kautschukproduktion des Landes zu schützen und auf eine gesicherte Basis zu stellen. Für die Schaffung einer einwandsfreien Standardqualität hat dieselbe eine Prämie von 400 Contos, d. s. M 600,000 gesetzlich festgelegt.

Die Zeiten, in denen der synthetische Kautschuk den Plantagen gefährlich werden könnte, scheinen bei der voraussichtlichen Preisbildung noch nicht gekommen, und wenn Fritz Hofmann, der geniale Darsteller desselben im Juni d. J. im Freiburg Zweifel äusserte, ob die heutige Generation die Marktfähigkeit des synthetischen Kautschuks noch erleben werde, so möchte ich diesem Zweifel dahin ausdehnen, ob dieser Zeitpunkt überhaupt je kommen wird.

Dem Plantagenkautschuk gehört die Zukunft, aber nur mehr dem Kautshuk derjenigen Plantagen, die rationell angelegt sind und ebenso bewirtschaftet werden, auf denen günstige Arbeiterverhältnisse herrschen, die über ausreichendes Betriebskapital verfügen, und die in gemein samer Produktion des Landes erstklassige Standardqualitäten dem Weltmarkt zuführen.

ANALYSE ET ESSAIS DES ETOFFES CAOUTCHOUTÉES

PAR M. B. ŠETLÍK ET J. ŽOFKA

Généralement on les analyse et on les examine pour constater la combinaison de la masse qui a servi à impregner l'étoffe à fin de déterminér si elle contient du caoutchouc ou du factice ou si c'est une autre imitation et pour doser la qualité et la quantité de l'enduit. C'est aussi pour les comparer avec un échantillon donné ou pour pouvoir fournir la même marchandise en l'imitant. Je vais ici indiquer la marche à suivre lorsqu'on veut constater la bonne qualité d'une étoffe caoutchoutée de celles surtout qu'on emploie dans les hospitaux dans les ménages et pour les vêtements. Il s'agissait de s'assurer s'il est possible par l'analyse et par des essais mécaniques de déterminer les proprietés chimiques et physiques des étoffes de ce genre-et de savoir quels moyens et quels essais mettre en oeuvre pour juger d'une façon technique et pratique simple et expéditive si certaines étoffes caoutchoutées sont propres aux usages mentionnés ci-dessus. Dans le cours de 3 années nous avons examiné environ 500 échantillons de diverses qualités et provenant de différentes fabriques. Nous avons trouvé qu'on peut classer ce genre d'étoffes selon leurs qualités, combinaisons, et leurs proprietés physiques et chimiques en plusieurs groupes de qualité et de valeur semblables. Nous donnons à la fin le résultat des analyses de quelques échantillons de chaque groupe et nous allons décrire en prenant un exemple de chaque groupe le résultat des analyses et la marche a suivre détaillée pour les essais. On soumet aussi l'étoffe à examiner à des essais physiques, pratiques, techniques et puis aux essais chimiques. En fin, pour déterminer la résistence de tension à la rupture on la soumet aux essais mécaniques.

Marche à suivre pour examiner une étoffe caoutchoutée: On examine d'abord l'étoffe d'une façon empirique, sa force de résistance en la grattant avec l'ongle et en la rayant puis en la chiffonnant entre les mains. Alors on l'étale ou la lisse et l'on observe l'état des cassures et si la couche caoutchoutée est détachée ou s'il s'est formé des trous. Ensuite on prend un assez grand morceau d'étoffe, on la fixe sur une cadre à filtrer pourqu'elle forme un sac qu'on remplit d'eau. On fait la même chose avec l'étoffe qu'on a frottée entre les mains et on la laisse pendant 2 ou 3 jours pour comparer leur imperméabilité. Une étoffe de bonne qualité doit absolument rester étauche. On soumet un morceau d'étoffe à l'action de l'acide acétique étendu (5%) et un autre à l'ammoniaque (de 5%) et au bout de 2 jours on observe le changement s'il y a lieu. Ceci pour s'assurer de la résistance de l'étoffe soumise à l'action de l'urine, du sang et de la transpiration. On découpe au moyen d'un emporte pièce un décimètre carré d'étoffe caoutchoutée. Ce décimètre de toile est pèsé à l'aîde d'une balance tangentiale et on calcule le poids par mêtre. On détermine l'épaisseur de l'étoffe. Il est prefèrable de prendre cette mesure a 3 endroits différents, l'epaisseur étant d'habitude autre aux bords qu'au milieu et on détermine la moyenne.

Dans un matras muni d'un réfrigérant à reflux on chauffe le morceau d'étoffe pendant 3 heures avec environ 100 cm. 3 de chloroforme on rince l'étoffe avec du chloroforme puis avec de l'alcool pur, on étale l'étoffe sur un verre poli et on gratte l'enduit avec le dos d'un couteau ou avec une spatule. L'aspect de l'étoffe traitée au chloroforme permet déjà de juger du caractère de la couche de caoutchouc de combien l'étoffe en est pénetrée, comment elle y adhère et aussi quelle est à peu près sa combinaison. Si l'enduit forme une couche solide compacte qui se détache facilement et entièrement ou par grands morceaux c'est qu'elle contient au moins 50% de caoutchouc; s'il y a peu de caoutchouc mais si l'étoffe est bien imprégnée par la masse elle peut rendre des bons services et la marchandise peut être bonne. Nous savons donc, que si la couche:

a. Est gonflée et se laisse facilement enlever entièrement.
b. Qu'elle est gonflée mais se détache par petits morceaux.
c. Qu'elle n'est pas gonflée et se détache par parcelles.
d. Qu'elle ne gonflée ni se détache.

Puis on analyse la combinaison de l'enduit comme d'habitude d'après. *Dr. C.O. Weber, The Chemistry of India Rubber, page 256.*

On extrait l'enduit de l'étoffe.

a. Par l'acétone qui en extrait les résines, les huiles résineuses, les huiles minérales, la cire et d'autres combinaisons pareilles.

b. On traite le reste par une solution alcoolique de potasse, qui saponifie, les huiles saponifiables, c'est ainsi qu'on extrait, le factice. Le reste est du caoutchouc, des corps minéraux, des couleurs etc. qu'on peut déterminer qualitativement et quantitativement dans les cendres de l'étoffe.

Le gonflement d'une étoffe caoutchoutée est plus ou moins rapide selon qu'elle est soumise à l'action du chloroforme de carbone ou du sulfure de carbone. Celle qui contient de la résine gonfle le plus vite sous l'action du sulfure de carbone. Plus la toile caoutchoutée est chargée de corps minéraux ou de factice plus le gonflement est faible et lent. La couche d'enduit n'est pas de la même épaisseur de deux côtés et même elle est d'une combinaison différente et elle se comporte différemment, elle n'adhere pas de la même façon. L'étoffe débarassée de l'enduit est chauffée un moment à l'alcool, lavée ensuite à l'alcool. Ceci fait, on la fait bouillir avec de l'eau et on la pèse. On examine l'étoffe à la fin avec l'appareil de L. Schopper (dynamometre) pour essai de résistance pour déterminer la résistance à la rupture et l'élasticité.

Quant aux cendres il est évident que moins il y en à mieux cela vaut. La qualité joue aussi un certain rôle. On a trouvé déjà que quelques corps comme ZnO, MgO, $CaCO_3$ ne nuisent pas dans une certaine mesure, mais sont plutôt favorables. Grosso modo les étoffes à 40% d'enduit sont déjà bonnes même si elle contiennent moitié de factice.

Analyse d'un échantillon de I^{ier} groupe: I: *L'étoffe blanche,* grattée à l'ongle, la couche caoutchoutée s'enlève un peu Epsaiseur moyenne 0.32 mm. Poids d'un mètre carré = 458 gr. Le poids d'un mètre carré des étoffes de ce groupe varie entre 455–465 gr. 1.5067 gr. d'étoffe furent traités pendant 3 heures par le chloroforme. La solution était limpide l'enduit s'enlevait en une couche cohérante. L'étoffe autant que possible débarassée de l'enduit fut encore traitée par l'alcool à chaud puis lavée a l'eau chaude sechée et pesée. L'étoffe pèse 44.42%. L'enduit fait 55.58% dont 45.65% sont des matières minérales;

9.93% sont des matières organiques. Les cendres contennaient Al, Ca, Mg, SiO_2.

a. 1 dm. carré d'étoffe, a été traité par l'acétone pendant quelques heures. L'extrait contenait des résines en tout 5.29%; puis on a saponifié l'enduit qui reste par la solution de l'hydrate de potasse et d'alcool on a trouvé 7.29% des matières saponifiables.

Un morceau d'étoffe traité par l'ammoniaque (5%) est devenu moux et il s'est couvert d'une couche mucilagineuse; par contre l'étoffe traité par l'acide acetique (5%) est devenue aussi un peu molle mais la structure d'étoffe est resortie.

Résistance à la rupture = trame 48 Kgr., chaine 36 Kgr. = Elasticité = 4.9%–12.2%.

Résistance de l'étoffe sans enduit 27 Kgr.; Elasticité 8%.

II Groupe: L'étoffe était brune poids d'un mètre carré = 480 gr. épaisseur 0.335 mm.

Enduit 63.69% { 50.63% inorganique.
13.36% organique.
Cendres 32.42%

b. Traité par l'ammoniaque elle ne change pas. Traité par l'acide acètique l'étoffe a changé la couleur et l'extrait contenait de sels.

Resistance à la rupture = trame 50 Kgr., chaine 45 Kgr. Elasticité = trame 3.4%, chaine 11.4%.

Résistance de l'étoffe sans l'enduit 24 Kgr.; Elasticité = 6.5%.

III Group: L'étoffe rose traitée au chloroforme donne une solution incolore, l'enduit s'enlève en une couche cohérante. L'étoffe reste colorée en rouge.

Enduit 68.95% { 40.02% inorganique
28.93% organique. Soluble à l'acétone 4.69%.

Traité par l'ammoniaque, presque pas changement mais une huile surnageait, par l'acide acétique pas de changement, mais si l'on gratte l'enduit s'enlève.

Résistance à la rupture: trame 41.5 kg., chaine 30 kg.

Elasticité: trame 4.2%, chaine 9%.

Résistance de l'étoffe sans enduit: 16 kgr.; elasticité: 5.5%.

IV Groupe: L'étoffe avait une couleur brun-rouge. Poids d'un mètre carré 380 gr.; epaisseur 0.300 mm.

L'étoffe résiste au frottement très bien. Traitée par l'ammoniaque et par l'acide aucun changement. L'enduit s'enlevait en une couche cohérante.

Enduit 66.91% dont 29.38% de matières minérales et 37.33% de matières organiques. Résistance à la rupture = trame: 40 kg., chaine: 32. Elasticité: trame 45%; chaine 9.2.

L'étoffe est resté étauche à tous les essais.

Comparaison de deux étoffes: à savoir. 1. echantillon offert et l'étoffe fournie d'après cet'échantillon.

	Poids 1 m. □	Enduit total	Matières organiques	Matières minérales
Échantillon..........	485 gr.	65.94%	41.89%	24.05%
Étoffe fournie........	439 "	66.29%	41.41%	25.18%

THE ACTION OF THE RESINS IN THE VULCANIZING OF RUBBER

LOTHAR E. WEBER
Boston, Mass.

It has long been realized amongst practical rubber men that the resins naturally present in raw rubber play a very important part in the process of vulcanization. Especially is this true in the case of some of the lower grade rubbers which contain a high percentage of resin and are actually incapable of being satisfactorily vulcanized. It is somewhat unfair to attribute this defect entirely to the retarding action exerted by the resins on the process of vulcanization. It is, of course, well known that the resins themselves are capable of combining with sulphur, thereby diminishing the amount of sulphur available for the vulcanization of the rubber, but it must also be remembered that these low grade rubbers—I refer to rubbers containing about 20% resin—contain resins which by their very nature exert a very pronounced solvent action on the rubber, especially at the high temperature of vulcanization. Were it not for this solvent action it should be possible by adding a quantity of sulphur more than sufficient to satisfy the resin, to effect vulcanization of the rubber. As a matter of fact I am not aware that it is possible to vulcanize these low grade rubbers, irrespective of the amount of sulphur added. On the other hand, if by suitable extraction the resins are removed in some cases it is possible to obtain rubber, the vulcanizing properties of which are quite satisfactory. It would seem then that this improvement in the properties of the rubber due to the removal of the resins is to be ascribed not only to the elimination of the retarding action of the resins in vulcanization but also to the elimination of their solvent action on rubber.

In the case of high grade rubbers this solvent action of the resins becomes much less noticeable and any vulcanization irregularities due to the fluctuating resin contents are generally ascribed to the chemical action exerted by the resins in the process of vulcanization, and not to their physical action as solvents.

Generally speaking it is safe to say that for a given grade of raw rubber the lower its resin content the more satisfactory are its physical characteristics both before and after vulcanization. It is no doubt due to the fact that there is a physiological relationship between the amount of resin in the latex and the degree to which this latex is capable of polymerization. It would appear probable—even in the absence of experimental data—that the degree of polymerization of the raw rubber determines its physical properties. Empirically it has been found that if a given brand of raw rubber has a resin content somewhat above the average, that its physical properties are not apt to be up to those of the rubber with the standard resin content. It is more probable, however, that this high resin content is an accompanying property of the inferior rubber and not the direct cause of its inferiority, in other words, it is an effect and not a cause. Whether or not the high resin content is either the cause or the effect of an inferior rubber, rubber manufacturers are always desirous of obtaining their rubber with as low a resin content as possible. It would therefore, seem to be of interest to determine the vulcanization properties of a high grade rubber, the resin content of which has been removed, and also of the same rubber containing, say, twice the normal amount of resin and comparing these rubbers with the normal rubber. This would tend to show whether the resins have the property of aiding the vulcanization process, and secondly, if an increased amount of resin in a normal sample of rubber is detrimental to its properties after vulcanization.

For the purpose of this experiment one-half pound of Highland Sheet Ceylon rubber was cut up as if for analysis and extracted in the laboratory with acetone for fifteen hours. At the end of this time the extracted rubber still contained 0.3% resin. Rather than subject the rubber to further extraction it was deemed advisable to employ it containing this small amount of resin. Previous to mixing, this rubber was stored in an air-tight bottle to prevent any oxidation of the rubber.

This extracted rubber broke down on the mill with considerable difficulty which was undoubtedly due to the high softening point possessed by the rubber after extraction. The resin in this Ceylon rubber is of very low melting point, and thus, exerts a marked softening action on the rubber even though present to the extent of only 3.6%. After breaking down, this extracted rubber was used in a compound having the following composition:

Rubber	50.0%
Litharge	6.2%
Sulphur	3.1%
Whiting	40.7%

This compound containing only the extracted rubber will be referred to as compound A. Compound B was made up having the identical composition as compound A the only difference being that the rubber was not extracted in this case. Compound C had also the same composition only there was added to the rubber after breaking down, the resin which had been extracted from the rubber used in compound A. We thus have three compounds of identical composition regarding minerals and sulphur, the difference being that compound A contained almost no resin, compound B the normal amount, and compound C twice the normal amount. The mixings were then calendered to a gauge of about 0.05 inches, subsequently cut into strips three inches long. Vulcanization was carried out in an ordinary laboratory autoclave, the rubber strips being immersed in water. The vulcanizing temperatures were 120°, 130°, and 140°C, and the periods of vulcanization at each temperature were ten, twenty, twenty-five, thirty, and forty minutes respectively. At the end of each time-period the autoclave was opened, a test piece removed and heating resumed after closing the autoclave.

There are undoubtedly one or two objections to this method of procedure. In the first place it is not usually possible to obtain a product of great strength when the vulcanization is carried out "in water." Furthermore, it is rather undesirable to interrupt the process of vulcanization, but as the results obtained are intended purely for comparative purposes, I do not think that these two drawbacks above referred to are of serious importance. The strengths of compounds B and C vulcanized at various temperatures for the different periods of time are given in the following table:

	120° C.		130° C.		140° C.	
	Comp. B.	Comp. C.	Comp. B.	Comp. C.	Comp. B.	Comp. C.
10 min.	60 lbs.	200 lbs.	680 lbs.	320 lbs.	420 lbs.	333 lbs.
20 min.	140 lbs.	245 lbs.	720 lbs.	430 lbs.	640 lbs.	500 lbs.
25 min.	360 lbs.	355 lbs.	890 lbs.	550 lbs.	710 lbs.	800 lbs.
30 min.	400 lbs.	400 lbs.	720 lbs.	670 lbs.	400 lbs.	670 lbs.
40 min.	400 lbs.	455 lbs.	520 lbs.	800 lbs.	400 lbs.	670 lbs.

It was not possible to obtain the strength of compound A for the reason that this mixing could not be vulcanized. In spite of the 6% of litharge it contained, after being heated for one hour at 140°C, it showed a strength of less than 20 lbs.

Turning now to the consideration of the strength exhibited by compounds B and C it will be observed that on the whole the maximum strength obtained in both cases was almost identical, the slight superiority of compound B at the 130° heat not being very pronounced. It would furthermore appear as if the presence of the increased amount of resin exerted a restraining influence on the vulcanization. The 140° heat is obviously too high a temperature for the vulcanization of compound B which showed its greatest strength at 130°, yet compound C which also shows a maximum strength in the 130° heat, gave good results in 140°.

It would be altogether premature to draw specific conclusions on the action of the added amount of resin from results obtained with these three compounds but it is quite clear that the resins play an active part in the vulcanization and not merely the part of catalyzer. Their presence is absolutely essential. The compound containing the extracted rubber which could not be vulcanized still contained 0.3% which would be more than sufficient to act as a catalyzing agent.

In the second place it can be said that the oftentimes observed inferiority of rubber containing more than its normal amount of resin is not due to any action exerted by this resin but to the impaired physical condition of the rubber which accompanies the high resin content under natural conditions. In other words, high resin content is not a cause of inferiority but an accompanying property.

Date Due

238620